

수중의 구리 제거를 위한 질석흡착제의 표면개질 연구

Modification of Vermiculite for Use as a Floating Adsorbent for Copper Removal

이 상 민¹⁾ · 이 태 윤[†]

Sangmin Lee · Taeyoon Lee

Received: May 9th, 2016; Revised: May 10th, 2016; Accepted: August 29th, 2016

ABSTRACT : The main objective of this study was to evaluate the removal properties of Cu from existing exfoliated vermiculite (EV) coated with a mixed solution of sulfuric acid and glycerol on the 580°C in heating, which uses coated with glycerol of copper ions can be removed more effectively. Serial batch kinetic tests and batch sorption tests were conducted to determine the removal characteristics for Cu in aqueous solution. The result of batch kinetic test shows that removal rate, K_{obs} (1/hr), of Cu are 0.579, 0.878, 3.459, and 6.578 for MEV weight 1 g (25 g/L), 2 g (50 g/L), 3 g (75 g/L), 4 g (100 g/L), respectively. In this case the initial pH of the solution was 3.26. The removal experiment according to the concentration, K_{obs} (1/hr), of Cu are 1.96, 0.878, 1.25, and 1.04 for the initial concentration of 3 mg/L, 5 mg/L, 8 mg/L, 10 mg/L, and the initial pH of the solution are 3.46, 3.26, 3.10, 2.96, respectively. Influence of initial pHs on Cu removal were tested under 1g of MEV with 5 mg/L of Cu solution. K_{obs} (1/hr) were increased from 0.263 (pH 3) to 0.525 (pH 5). It leads to the conclusion that the removal rates are inversely proportional to the initial Cu concentration and are increased proportional to the initial pHs. Sorption capacity of MEV was determined by batch sorption tests. The maximum sorption capacity (Q_{max}) obtained from Langmuir was 0.761 mg/g, Linear and Freundlich partition coefficients were 0.494 L/g and 0.729 L/g ($1/n = 0.476$). These results show that the MEV could be used as an excellent adsorbent for copper contained in various types of aqueous solutions.

Keywords : Vermiculite, Exfoliation, Copper, Floating adsorbent, Glycerol, Adsorption

요 지 : 본 연구는 팽창질석에 글리세롤과 황산으로 코팅하여 580°C에서 가열시킨 코팅질석(MEVs)을 사용해 수용액 상의 구리이온을 더 효과적으로 흡착제거 할 수 있는가를 평가하고자 하였다. 수용액 상의 구리이온의 제거양상을 살펴보기 위해 batch kinetic test와 batch sorption test가 실시되었다. 그 결과, 구리 제거속도(K_{obs} , 1/hr)는 MEVs가 1g(25g/L)일 때 0.579, 2g(50g/L)일 때 0.878, 3g(75g/L)일 때 3.459, 4g(100g/L)일 때 6.578이었고, 초기pH는 3.26이었다. 농도에 따른 제거실험에서 구리 제거속도는 3mg/L일 때 1.96, 5mg/L일 때 1.375, 8mg/L일 때 1.25, 10mg/L일 때 1.04였고, 초기 pH는 각각 3.46, 3.26, 3.10, 2.96이었다. 초기 pH에 따른 구리의 제거속도는 pH 3~pH 5에서 0.263~0.525의 범위를 보였다. 이 결과는 초기구리농도와는 반비례하고 초기 pH와는 비례하는 양상을 보였다. Batch sorption test에서 Langmuir 모델의 최대 흡착용량(Q_{max})과 Linear, Freundlich 모델의 분배계수는 각각 0.761mg/g, 0.494L/g, 0.729L/g($1/n = 0.476$)였다. 이 결과는 글리세롤 코팅질석이 여러 형태의 수용액에 존재하는 구리이온을 효과적으로 제거할 수 있다는 것을 보여준다.

주요어 : 질석, 팽창, 구리, 부유 흡착제, 글리세롤, 흡착

1. 서 론

급격한 산업화와 도시화에 따라 환경오염이 현재 가장 주요한 문제로 대두되었으며 산업폐수나 생활하수 등에 의한 하천 수질오염의 방지에 대한 정책적 규제와 투자는 소홀해 지고 있다. 산업폐수 중 중금속 함유 폐수의 주요 발생원은 전기도금, 핵연료, 인화, 배터리, 촉매산업, 금속산업과 이외의 금속 추출, 생산, 처리 등의 여러 공정에서 배출되고

있다(Aguado et al., 2009). 중금속은 분해가 되지 않고 허용 수준을 초과하는 경우 인간의 생리 및 생물학적으로 해로운 영향을 미칠 수 있다. 이 중 구리, 납, 카드뮴 등은 가장 심각한 공해물질로 분류되며, 특히 구리는 전자 산업에서 가장 널리 쓰이는 것으로 알려져 있다(EI-Bayaa et al., 2009). 구리는 포유류에 가장 강한 독성을 가진 물질로 밝혀졌으며, 구리를 함유한 스프레이를 작업장 등에서 근로자가 지속적으로 흡입할 시에는 폐암을 유발하는 것으로 알려져 있

1) Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

† Department of Environmental Engineering, Pukyong National University (Corresponding Author : badger74w@pknu.ac.kr)

다(Boujelben et al., 2009; Lee et al., 2009).

중금속의 제거방법으로는 오염물질이 강이나 하천으로 유입되기 이전에 분해 또는 제거할 수 있는 일련의 처리시설을 갖추는 것으로 이온교환법, 흡착법, 용매추출법, 응집침전법, 산화환원법 등과 같은 물리화학적 처리방법이 있고(Aziz et al., 2009), 생물학적 처리 등을 이용하여 중화시키거나 금속 수산화물로 침전시켜 중금속을 제거하는 방법 등이 대표적 방법이며 이 중 응집침전법과 이온교환수지를 이용한 방법이 가장 널리 이용되고 있다. 하지만 응집침전법은 처리효율이 낮아 엄격한 규제조건에 대처하기 어렵고 처리부산물로 다량의 슬러지가 발생하여 슬러지 폐기처리에 많은 문제점이 있으며, 이온교환수지는 고가의 수지를 사용하여야 하므로 비용이 많이 드는 단점을 가지고 있다(Yang et al., 2008).

다른 방법 중 흡착은 수용액으로부터 미량의 중금속들을 제거하기 위한 한 가지 방법으로 합성 zeolite(Um et al., 2002), 폐각류 및 불가사리(Kim et al., 2002), 농업부산물(Choi et al., 2013)과 같은 천연 또는 합성적인 소재를 이용한 저비용 고효율 흡착제를 개발하려는 연구들이 진행되어 오고 있다.

점토광물의 입자 표면은 이온들의 불안정한 치환에 의해 극성을 띠게 되며 반대의 극성을 띠는 이온을 흡착하는데 점토는 표면적이 매우 넓고 표면이 음전하를 띠기 때문에 양이온을 잘 흡착하는 것으로 알려져 있다(Um et al., 2002; Song et al., 2009).

질석(Vermiculite)은 사면체 규산판과 팔면체 알루미늄판이 2:1의 결합구조로 이루어진 점토광물로 표면과 내부 사이의 이온교환과정에 의해 120~150meq/100g의 높은 양이온 교환용량을 가지고 있고 800~1,100℃로 가열하면 약 6~20배 정도 팽창하여 비표면적이 큰 다공성 물질이 되는 것으로 알려져 있다(Malandrino et al., 2006).

질석은 두 가지 서로 다른 메커니즘에 의해 중금속을 흡착하는 것으로 알려져 있는데 첫 번째는 질석표면에서 금속 이온과 영구 음전하 사이의 상호작용에 의한 양이온 교환능력에 의함이고(Outer-sphere complex), 두 번째는 점토입자표면에서 Si-O⁻와 Al-O⁻ 그룹에 의한 내부권착물(Inner-sphere complex)의 형성을 통해서 일어난다. 두 가지 메커니즘은 pH의 영향에 좌우되는데 후자의 경우 pH 4 이하의 산성에서는 대부분의 실라놀(Silanol)또는 알루미늄(Aluminol) 기능단에 양자(H⁺)가 가해지므로 특히 pH의 영향을 많이 받게 된다(Malandrino et al., 2006).

기존의 연구에서는 흡착용량과 비표면적을 높이기 위하여 글리세롤과 H₂SO₄를 이용한 질석(Medeiros et al., 2009), 망간을 코팅한 질석(Sari & Tuzen, 2013)등을 이용하여 흡착제를 제조하였다.

본 연구에서는 부유체로 천연광물인 팽창질석과 흡착능력의 향상을 위하여 글리세롤과 황산을 이용해 다양한 온도별로 탄화시켜 구리 흡착제를 제조하였다. 또한, 흡착제로써 이용 가능한지 여부를 평가하기 위해 실험재료의 특성분석을 실시하였고 다양한 pH와 농도에서 실험실 규모의 구리에 대한 Batch kinetic test와 Batch sorption test를 수행하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험재료

실험에 사용된 팽창질석은 포항에서 구입하였고 입자크기는 원석의 약 15배 발포되었으며 1시간 동안 증류수로 세척 한 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

팽창질석과 글리세롤 코팅을 위한 시약은 Glycerol(99%, purity, Junsei Chemical Co., Japan)과 H₂SO₄(95%, purity, Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였다.

구리 흡착 실험을 위하여 Cu 표준용액(1,000mg/L, Kanto Chemical co., Japan)을 1~20mg/L로 희석해 사용하였고, 반응 후의 용액의 농도분석은 저농도인 경우 ICP-AES(Perkin elmer Optima 3,300XL)를 사용하였고 고농도인 경우에는 Bicinchoninate Method로 DR900 Colorimeter(HACH, USA)를 이용해 560nm 파장에서 측정하였고 정량범위는 0.04~5.00mg/L이다. 이때, 모든 시료는 채취 후에 0.45μm의 Sylinge filter로 여과하였으며 측정할 시마다 증류수로 바탕값을 보정해 주었다. 또한, pH 측정에는 PC510 Bench pH/conductivity meter(EUTECH INSTRUMENTS, Singapore)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 흡착제 제조

최근 연구에서 글리세롤은 소수성에 더 잘 중합될 수 있고 가교결합을 가지며 열에 매우 강한 수지이다. 이 폴리글리세롤 수지는 다공성 탄소 형성을 위해 열분해 될 수 있다(Medeiros et al., 2009). 글리세롤 코팅질석은 500mL 유리 비이커에 글리세롤과 H₂SO₄의 혼합액과 팽창질석 24g을 혼합하여 제조하였다. 글리세롤은 4 mol%의 H₂SO₄을 포함하고 있으며 팽창질석과 글리세롤의 비는 1:4로 하였다. 위의 혼합물은 전기로(CT-DMF 1, CORETECH, KOREA)를 이용하여 380℃(MEV 380), 580℃(MEV 580), 780℃(MEV 780)에서 가열하였고, 이때 각 지정 온도에 도달하면 바로 가열을 종료하여 전기로 내부의 온도가 상온에 도달하면 혼합물을 꺼내어 증류수로 세척하여 pH가 7~8이 되도록 한 후 80℃ Dry oven에서 24시간 동안 건조하여 사용하였다.

제조된 흡착제는 탄화가 되어 검은색으로 변하였다.

글리세롤 코팅질석(MEV)의 비표면적은 BET 측정(Antosorb-1, Quantachome, USA)을 통해 측정하였으며 표면특성은 SEM (S-2700, HITACHI, Japan)을 사용하여 표면을 관찰하였다. XRD(X'Pert-MPD System, PHILIPS, Netherlands)는 MEV의 결정구조를 알아보기 위해 실행되었으며 30mA, 40kV, CuK α radiation($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)을 이용하여 분석하였다. MEV에 코팅된 탄소층에 대한 특성은 열 중량 분석(TGA 7, Perkin Elmer, U.S.A)을 이용하여 실시하였다.

2.2.2 Batch Kinetic Tests

Batch sorption test를 실시하기 전에 필요한 반응시간과 흡착현상을 규명하기 위해 Batch kinetic test를 실시하였다. 온도별 MEV에 대해 구리 제거양상을 알아보기 위해 질석 원석(RV)과 팽창질석(EV), MEV 2g과 4.94mg/L의 Cu용액을 각각 40mL씩 넣고 계획된 시간에 용액에 남아있는 Cu 농도를 측정하였다.

온도별 MEV의 구리 흡착반응을 Eq. (1)과 같은 구리의 코팅질석 표면에서의 흡착을 고려한 first-order decay model (Koppensteiner, 1998)을 이용하여 반응속도 상수를 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 구리농도(mg/L), C_0 는 초기 구리 농도(mg/L), K_{obs} 는 흡착 또는 침전에 의한 시간에 따른 구리의 시간에 따른 농도감소(1/h), R(무차원)은 구리의 질석 표면으로 순간적으로 흡착되는 양을 나타낸다. R은 Eq. (2)와 같이 표현되고, m은 질석의 양(g), v는 용액의 부피(mL), 그리고 K_p 는 순간분배계수를 나타낸다. 실험결과를 위의 모델에 적용시켜 K_{obs} (1/h)와 K_p (L/kg)값을 구하였다.

앞의 실험결과를 바탕으로 구리의 흡착에 가장 효과적인 흡착제를 선정하여 2g의 글리세롤 코팅질석과 초기농도가 3, 5, 8, 10mg/L인 Cu용액 40mL를 계획된 시간에 용액에 남아있는 구리농도를 측정하였다. 흡착제의 주입량에 따른 흡착실험을 알아보기 위해 흡착제 1, 2, 3, 4g과 초기 농도가 4.88mg/L인 구리용액을 사용하여 시간에 따른 구리 제거 양상을 알아보았다. 또한, 초기 pH에 따른 구리제거양상을 알아보기 위하여 5mg/L의 Cu용액과 흡착제 1g을 대상으로 농질산과 1N NaOH용액으로 반응 전 중금속 용액의 pH를 각각 3, 4, 5로 조정하여 pH가 구리의 sorption kinetic

에 미치는 영향과 침전양상에 대해 연구하였다.

2.2.3 Batch Sorption Tests

1g의 글리세롤 코팅질석과 초기농도가 1.02~19.9mg/L인 Cu용액을 각각 40mL씩 넣고 12시간 동안 반응을 시킨 후 남아있는 Cu농도를 측정하였다. 또한, 초기농도가 20mg/L인 Cu용액과 0.5~3.5g의 글리세롤 코팅질석을 각각 40mL씩 넣고 위와 같은 방법으로 측정하였다.

단일성분의 흡착평형을 나타내는 흡착등온선은 일반적으로 Linear, Freundlich 및 Langmuir isotherm model과 같이 간단한 흡착등온식이 사용되고 있다. 실험에서 얻는 결과는 Eq. (3)의 Linear isotherm model, Eq. (4)~(5)의 Freundlich isotherm model, Eq. (6)의 Langmuir isotherm model을 적용시켜 fitting하였다.

$$C_s = K_p C_e \quad (3)$$

$$C_s = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\log C_s = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (5)$$

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

여기서, C_s 는 흡착제에 흡착된 구리의 농도(mg/g), C_e 는 평형 구리 농도(mg/L), K_p 는 Linear Model의 분배계수(L/g)를 나타내고 K_f (L/g)와 n은 흡착용량과 흡착강도와 관계있는 Freundlich 흡착상수이다. Q_{max} 는 최대흡착용량(mg/g), K_l 은 흡착에너지와 관련된 Langmuir 흡착상수이다. Eq. (6)은 fitting과 Langmuir 흡착상수를 결정하기 쉽도록 Eq. (6)과 같이 선형 형태로 표현할 수 있다.

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} K_l} \quad (7)$$

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 흡착제의 물질 특성

3.1.1 SEM, XRD 분석

Fig. 1은 SEM 분석결과를 나타낸 것이다. (a)는 팽창질석의 표면을 나타낸 것이며 표면이 매끄럽고 엽상의 형태를 보였다. (b), (c), (d)는 글리세롤 코팅질석의 표면을 나타낸

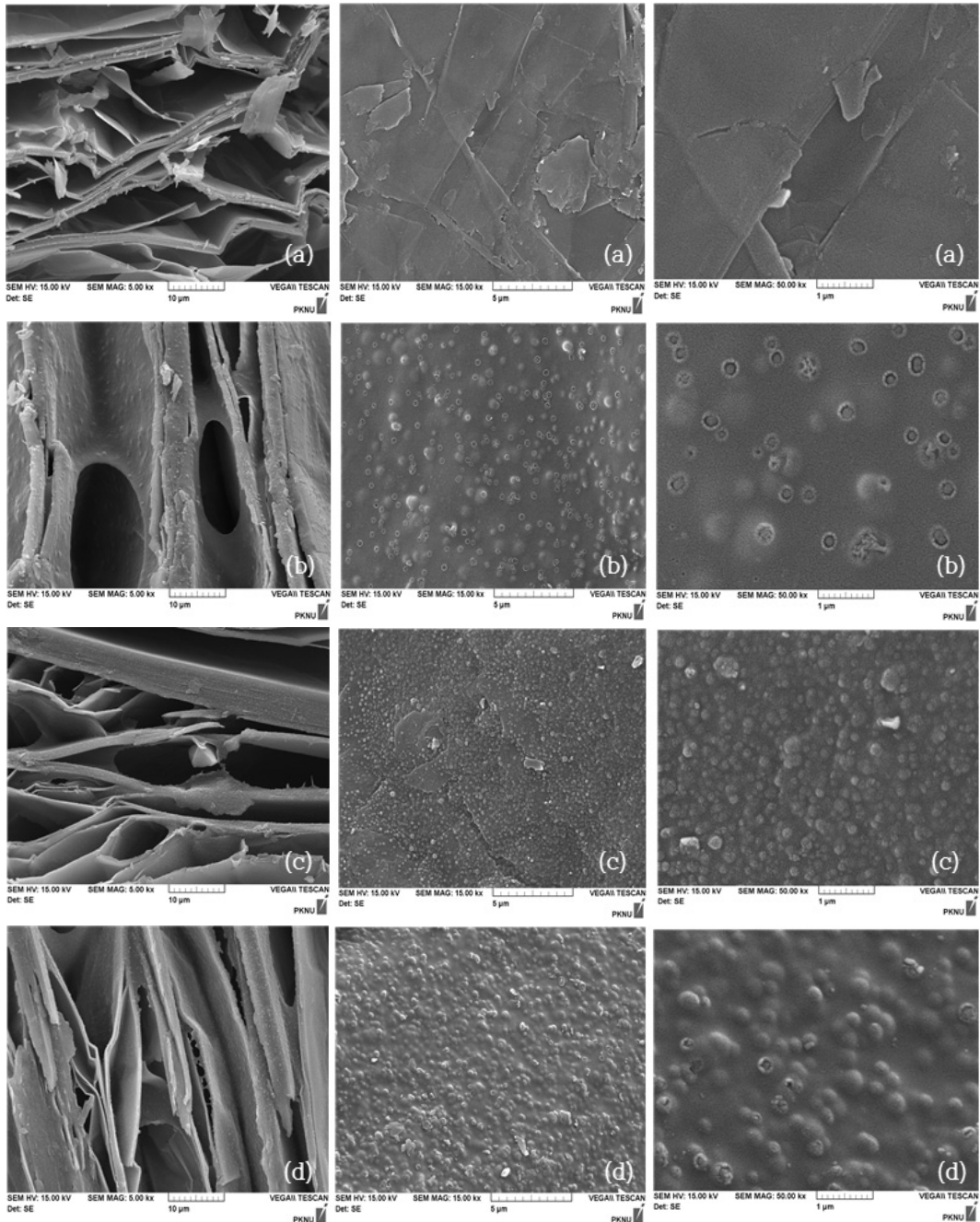


Fig. 1. SEM images of (a) EV, (b) MEV 380, (c) MEV 580, (d) MEV 780

것으로 가열 온도가 높아질수록 표면에 변형이 있어나는 것을 볼 수 있다.

Fig. 2는 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 모두 약 $2\theta = 7.5^\circ, 27^\circ$ 일 때 가장 피크가 높은 것을 알 수 있었다. 하지만 MEV 580은 EV보다는 반사강도가 작고 MEV 380보다는 컸다. 보통 흡착제를 수정 후에 반사 강도가 감소하며 작은 반사 강도는 탄소층 때문에 사라질 가능성이 있다고 하였다 (Medeiros et al., 2009). 하지만 MEV 780은 EV보다 반사강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었는데 가열 온도가 높아질수록 결정성은 좋아지지만 질석의 원래 구조는 변화시키지는 않는 것으로 판단되었다.

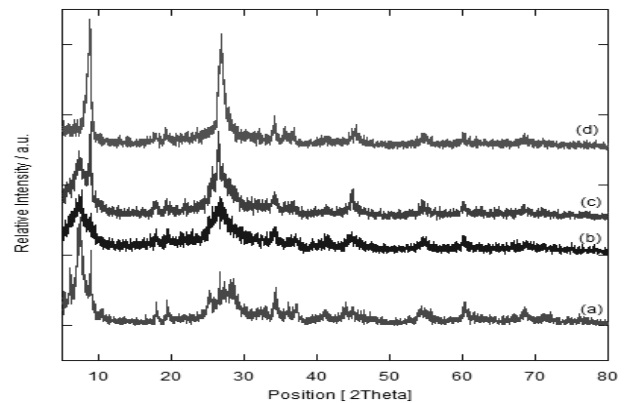


Fig. 2. XRD patterns of (a) EV, (b) MEV 380, (c) MEV 580, (d) MEV 780

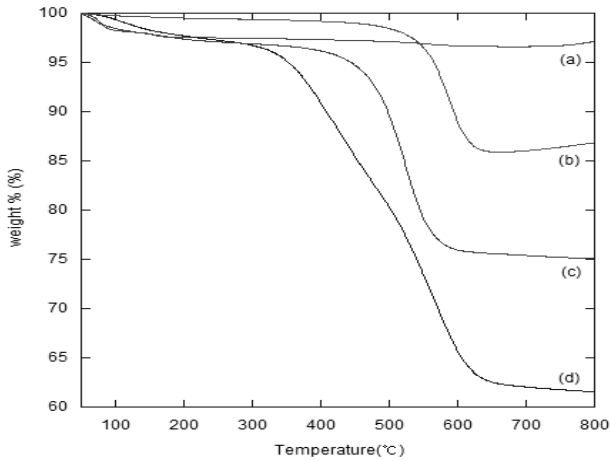


Fig. 3. TGA curves in the air of (a) EV, (b) MEV 780, (c) MEV 580, (d) MEV 380

3.1.2 TGA 분석

Fig. 3은 EV, MEV 380, MEV 580, MEV 780의 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다.

3.2 Batch Kinetic Test

3.2.1 반응 시간에 따른 변화

Fig. 4(a)는 초기 구리농도를 4.94mg/L로 하여 온도별 글리 세를 코팅질석의 시간에 따른 구리 제거를 나타낸 그림이다. 각 질석의 흡착율은 RV는 50%, EV 87.04%, MEV 380 31.98%, MEV 580 97.77% 그리고 MEV 780은 77.94%를 보여 MEV 580이 구리 흡착에 가장 효과적이라고 할 수 있다. 또한, first-order decay model(Koppensteiner, 1998)을 적용하여 first-order 제거율 상수와 순간 분배계수를 구하였고 그 결과를 Fig. 4(b)와 Fig. 4(c)에 나타내었으며 변수값을 Table 1에 나타내었다. Fig. 4(b)로부터 구리의 제거율이 first-order임을 알 수 있었으며 Table 1에서 MEV 580의 K_{obs} (1/h)와 K_p (L/kg)가 각각 1.504, 15.77로 다른 흡착제보다 더 높은 값을 나타내어 가장 흡착이 잘 되는 흡착제로 나타났다.

이 결과를 바탕으로 MEV 580에 대한 시간에 따른 구리 제거양상을 알아보았다. Fig. 5는 구리용액의 초기농도가 4.88mg/L일 때 MEV 580의 주입량에 따른 구리의 제거 양

Table 1. The first-order rate constant and instantaneous partition coefficient parameters of type of adsorbent

Adsorbents	$K_{obs}(h^{-1})$	$K_p(L kg^{-1})$	R
RV	0.130	3.28	1.164
EV	0.693	14.41	1.720
MEV 380	0.064	2.11	1.105
MEV 580	1.916	15.95	1.797
MEV 780	0.406	8.21	1.410

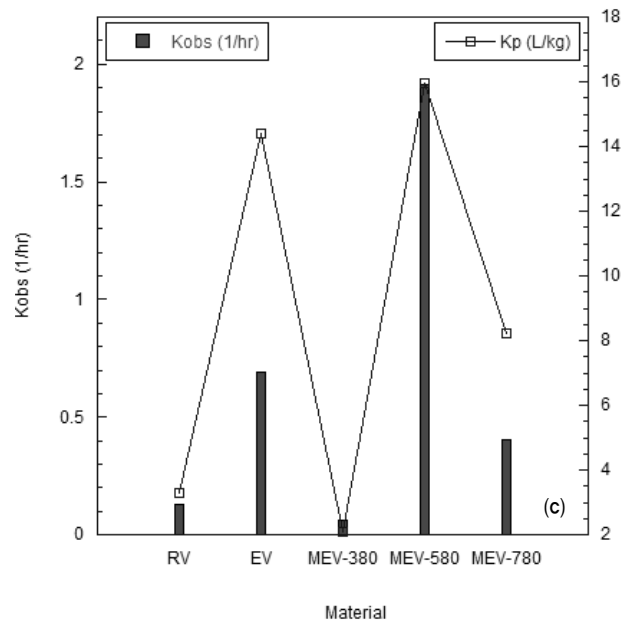
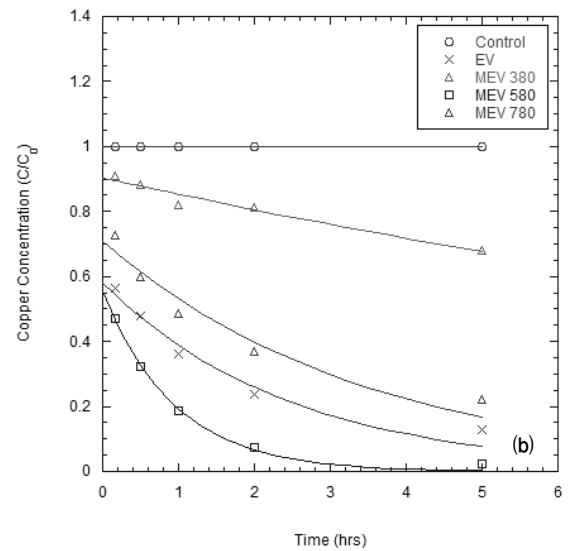
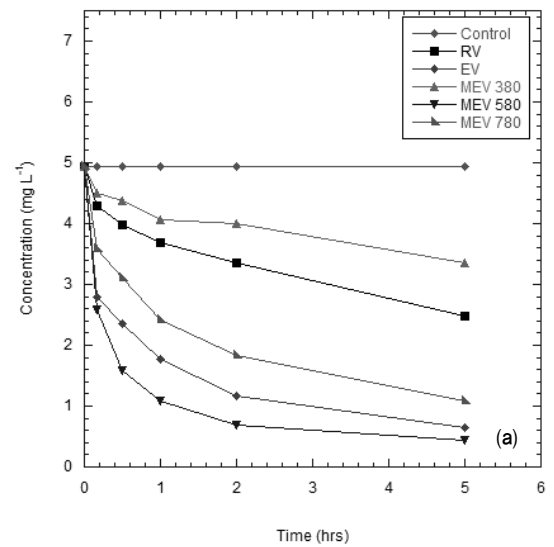


Fig. 4. (a) Adsorption behavior copper of RV, EV, MEV 380, MEV 580, MEV 780 according to the time; (b) type of adsorbent and fits of Eq. (1); (c) first-order rate constant and instantaneous partition coefficient as a function of type of adsorbent

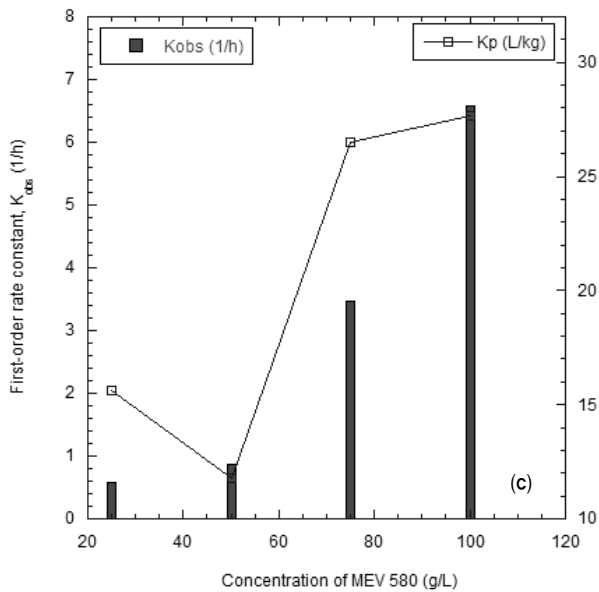
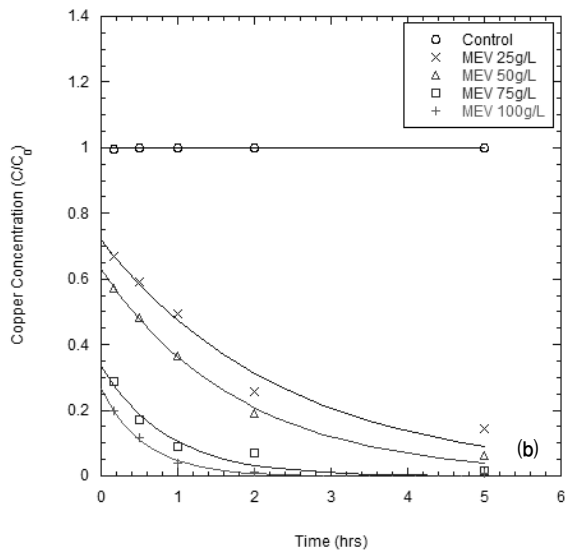
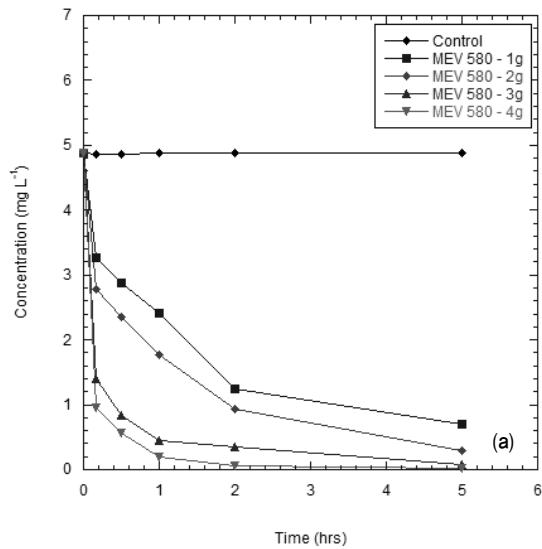


Fig. 5. (a) Adsorption behavior of copper onto the MEV 580 at adsorbent dosage; (b) adsorbent dosage and fits of Eq. (1); (c) first-order rate constant and instantaneous partition coefficient as a function of adsorbent dosage

상을 나타낸 것이다. 사용된 MEV의 양이 1g일 때 흡착율은 85.66%, 2g일 때 93.85%, 3g일 때 98.57%, 4g일 때 99.39%로 사용된 MEV의 양이 증가할수록 흡착율도 높아지는 것을 볼 수 있었다. 또한, MEV의 주입량에 따라 시간에 따른 구리양상을 first-order decay model을 적용하여 얻은 값을 Table 2에 나타내었다.

Fig. 6은 2g의 MEV 580과 초기농도가 각각 3, 5, 8, 10

Table 2. The first-order rate constant and instantaneous partition coefficient parameters of adsorbent dosage

Weight (g)	$K_{obs}(h^{-1})$	$K_p(L kg^{-1})$	R
1 (25 g/L)	0.579	15.65	1.391
2 (50 g/L)	0.878	11.75	1.587
3 (75 g/L)	3.459	26.49	2.987
4 (100 g/L)	6.578	27.65	3.765

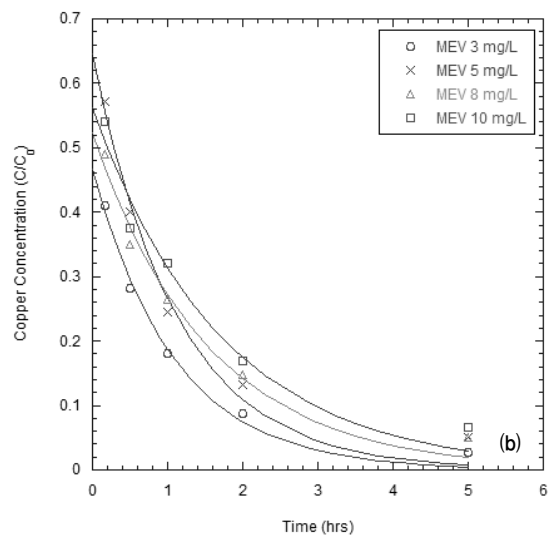
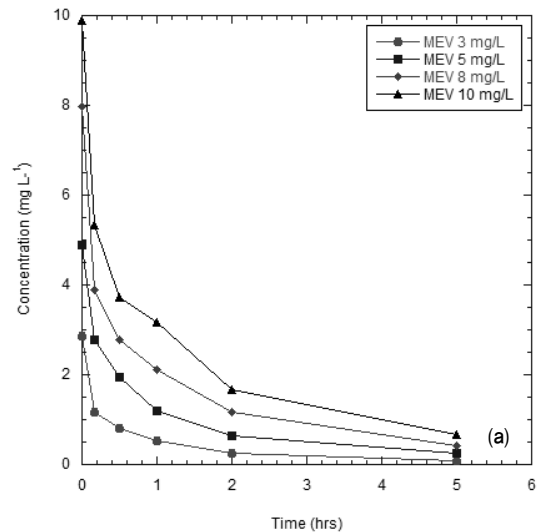


Fig. 6. (a) Results of batch kinetic test at various concentrations; (b) copper concentrations and fits of Eq. (1); (c) first-order rate constant and instantaneous partition coefficient as a function of various concentrations

mg/L인 Cu용액의 시간에 따른 농도변화를 나타낸 것이다. 초기 구리농도가 3~10mg/L의 초기 pH는 3.46, 3.26, 3.10, 2.96이었고 제거율은 각각 97.21%, 94.87%, 94.85%, 93.32%를 보여 농도범위에서 구리이온이 효과적으로 제거되었다는 것을 알 수 있었다. 위의 결과를 바탕으로 first-order decay model에 fitting하여 그 변수값을 Table 3에 나타내었다.

그리고 Table 3의 결과와 Fig. 6의 결과를 보면 구리용액농도가 높아질수록 K_{obs} 와 K_p 값이 감소하는 양상을 볼 수 있는데 이는 초기 구리용액의 농도 차에 의한 결과이기보다는 초기 구리용액의 pH가 낮아 구리표준용액의 주입량에 따라 초기 구리용액의 pH에 차이가 발생한 것으로 보인다. 이는 용액의 pH가 낮을 때는 질석표면에서 금속이온과 영구 음전하 사이의 상호작용의 흡착메커니즘인 양이온 교환능력(Outer-sphere complex)과 점토입자표면에서 Si-O와 Al-O⁻ 그룹에 의한 내부권착물(Inner-sphere complex)의 형성이 저하되어서 흡착능이 떨어져 K_{obs} 와 K_p 의 값이 작아진다. 또한, 구리는 pH 5.7 이하에서는 모든 구리이온이 Cu^{2+} 로 존재하지만 pH 5.7~6.7 사이에서는 $Cu(OH)_{2(s)}$ 이 생성되어서 침전되기 때문에 직석에 의한 흡착과 침전이라는 두 메커니즘에 의해 구리가 제거되므로 제거효율이 높아지기 때문이다. 그러므로 본 실험에서는 추가로 같은 초기농도의 구리용액에 초기 pH만 달리하여 실험을 진행하였다.

3.2.2 pH의 변화에 따른 변화

pH변화가 구리제거속도에 미치는 영향을 좀 더 명확하게 알아보기 위하여 초기농도가 5mg/L로 동일한 구리용액에 농질산과 1N NaOH용액으로 초기 pH를 각각 3, 4, 5로 조정후 실험하였고 그 결과를 Fig. 7과 Table 4에 나타내

Table 3. The first-order rate constant and instantaneous partition coefficient parameters of various concentrations

Initial concentration (mg/L)	$K_{obs}(h^{-1})$	$K_p(L\ kg^{-1})$	R	Initial pH
3	1.960	22.79	2.139	3.46
5	1.375	20.44	2.013	3.26
8	1.250	18.29	1.914	3.10
10	1.040	15.56	1.778	2.96

Table 4. The first-order rate constant and instantaneous partition coefficient parameters of initial solution pH tested at 5 mg/L

Copper solution pH	$K_{obs}(h^{-1})$	$K_p(L\ kg^{-1})$	R
3	0.263	5.755	1.144
4	0.479	14.393	1.359
5	0.525	20.826	1.520

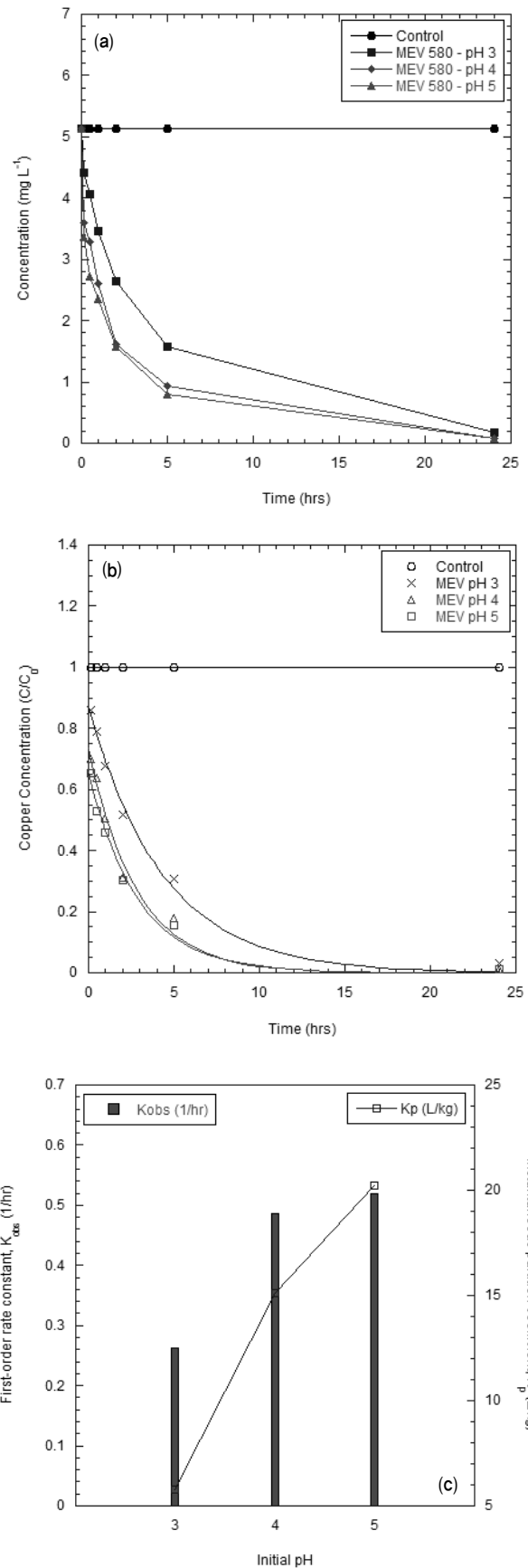


Fig. 7. (a) Copper concentrations at various initial pH; (b) copper concentrations at various initial pH and fits of Eq. (1); (c) first-order rate constant and instantaneous partition coefficient as a function of initial solution pH tested at 5 mg/L

었다. 실험결과, 구리의 제거율이 first-order인 것을 알 수 있었고, 초기 구리농도와는 반비례하고 pH 증가와 비례해서 K_{obs} 와 K_p 값이 증가하였음을 볼 수 있었다.

3.3 Batch Sorption Test

Batch kinetic test를 통해 얻어진 결과를 바탕으로 MEV 580으로 초기 구리농도에 따른 batch sorption test 실험의 결과를 Linear, Freundlich, Langmuir isotherm model에 적용하여 Fig. 8과 Table 5에 나타내었다. 실험값들은 Linear model의 상관계수 값이 $R^2 = 0.6575 \sim 0.8831$ 로 가장 낮았으며 Freundlich model($R^2 = 0.9594$)과 Langmuir model($R^2 = 0.9772$)의 상관계수 값은 0.9 이상으로 높은 신뢰도를 보여주었으나 Langmuir model이 더 적합하다고 판단되었다. Langmuir model에서 구한 최대흡착용량(Q_{max})은 0.761mg/g으로 나타났으며 흡착상수(K_l)는 7.945L/mg이었다. Freundlich model에서의 K_f 값은 흡착능과 관련된 함수로 이 값이 클수록 흡착능력이 더 좋고, $1/n$ 의 값은 입자와 오염물질 간의 흡착강도의 함수로 작아질수록 흡착에 의한 결합이 크다고 할 수 있다. 또한, $1/n$ 의 값이 0.3~0.7 범위 안에 있을 경우에는 흡착이 효과적으로 일어났다고 볼 수 있으며, 2 이상일 경우에는 흡착이 어렵다고 할 수 있다(Song et al., 2009). 기존의 구리제거용 흡착제의 경우 Weathered soil의 구리에 대한 흡착능은 0.318mg/g, TY clay의 경우 1.399mg/g(Kwon et al., 2003)였다. 상업용 흡착제인 활성탄의 경우 8.0mg/g으로 천연광물을 이용한 흡착제에 비해 월등히 높은 흡착능을 가지고 있다(Owamah, 2014). 본 연구에서 제조한 질석 흡착제의 경우 표면에 활성탄을 부착시킨 것으로 흡착제 전체가 구리 흡착에 사용되기보다는 표면에서 흡착이 주로 일어나기 때문에 상업용 활성탄에 비해 흡착능이 떨어지는 것으로 판단된다. 본 연구에서의 목적은 부유성인 흡착제를 폐수와 같은 수체에 직접 살포하고 흡착 후 쉽게 제거하는 것을 목적으로 하고 있다. 비록 상업용 활성탄에 비해 흡착능은 떨어지지만, 부유성 특징을 활용한다면 기존 폐수 처리와 하천 및 호소와 같은 곳에 살포하고 처리 후 쉽게 회수할 수 있는 특징이 있다고 판단된다.

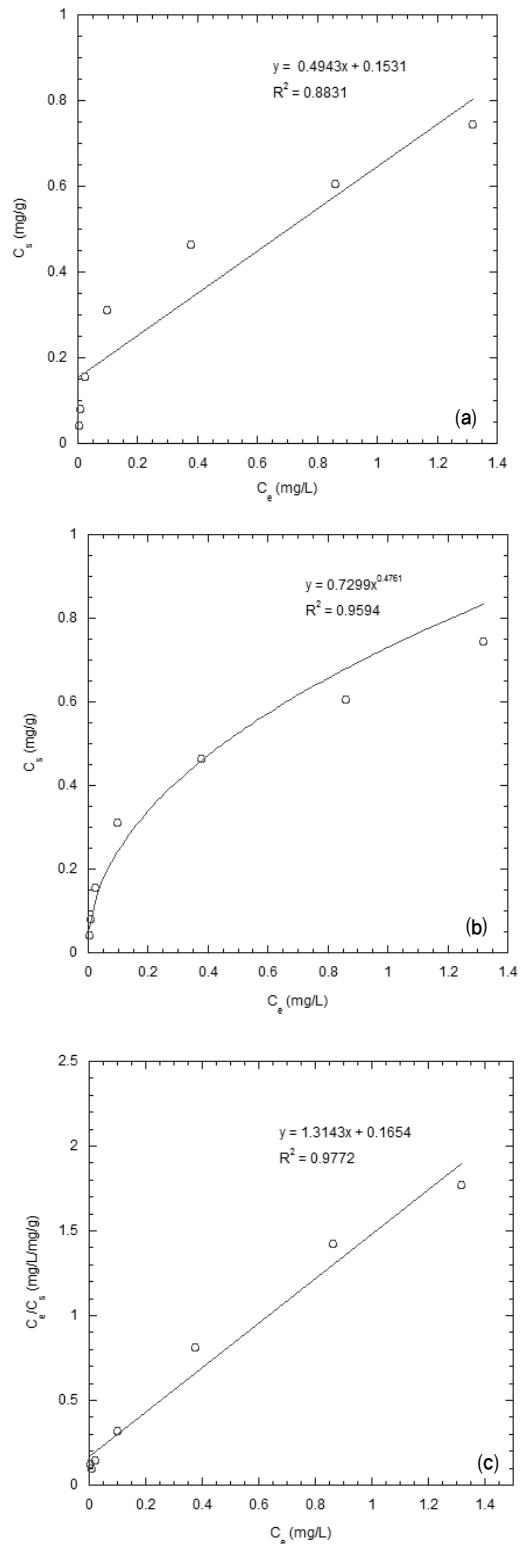


Fig. 8. The curves of (a) Linear isotherm model; (b) Freundlich isotherm model; (c) Langmuir isotherm model

Table 5. Isotherm constants for adsorption of copper on MEV 580

	Linear model				Freundlich model			Langmuir model		
	Non-zero intercept		Zero intercept		K_f (L/g)	$1/n$	R^2	Q_{max} (mg/g)	K_l (L/mg)	R^2
	K_p (L/g)	R^2	K_p (L/g)	R^2						
MEV 580	0.494	0.8831	0.650	0.6575	0.729	0.476	0.9594	0.761	7.945	0.9772

4. 결 론

질석 원석과 팽창질석, MEV 380, MEV 580, MEV 780을 흡착제로써 적용 가능성 여부와 구리 흡착능력을 평가한 결론은 다음과 같다.

- (1) 질석 원석, 팽창질석 MEVs에 의한 구리제거 실험결과 질석 원석과 MEV 380은 제거가 거의 이루어지지 않았으며 MEV 580의 제거율이 97.77%로 가장 효과가 좋았다.
- (2) MEV 580의 흡착제 주입량에 따른 흡착능력의 변화를 first-order decay model에 적용시킨 결과 1g일 때 흡착율은 85.66%, 2g일 때 93.85%, 3g일 때 98.57%, 4g일 때 99.39%으로 흡착제 주입량이 증가할수록 흡착율은 증가하였고 K_{obs} 와 K_p 도 증가하였다.
- (3) 초기 구리농도가 3, 5, 8, 10mg/L인 구리용액의 시간에 따른 농도변화를 측정한 결과 구리의 농도는 반응 초기에는 급격히 감소하다 평형농도에 도달하는 양상을 보였으며 제거율은 각각 97.21%, 94.87%, 94.85%, 93.32%이었다. 이 결과를 first-order decay model에 적용시켜 얻는 결과 구리용액농도가 높아질수록 K_{obs} 와 K_p 의 값이 감소하는 양상을 보였는데 이는 초기 구리용액의 농도차에 의한 결과이기보다는 초기 구리용액의 pH가 낮아 구리표준용액의 주입량에 따라 초기 구리용액의 pH에 차이가 발생한 것으로 보인다. 따라서 같은 초기농도의 구리용액에 초기 pH만 달리하여 실험을 진행한 결과 pH의 변화에 비해 K_{obs} 와 K_p 값이 증가하는 것을 볼 수 있었다.
- (4) Batch kinetic test를 통해 얻어진 결과를 바탕으로 MEV 580으로 초기 구리농도에 따른 batch sorption test 실험의 결과를 Linear, Freundlich, Langmuir isotherm model에 적용하였고 Langmuir model에서 가장 더 적합한 결과를 보여주었다. MEV 580의 구리 흡착능력은 Freundlich model에서 K_f 는 0.729L/g이었고 $1/n$ 은 0.476이었으며, Langmuir model에서 Q_{max} 는 0.761mg/g으로 흡착에 용이하하며 흡착제로써 적용이 가능하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 부경대학교 대학회계 자율창의연구비(C-D-2015-0965)의 지원과 한국연구재단 중견연구자지원사업으로 수행이 되었습니다.

References

1. Aguado, J., Arsuaga, J. M., Arencibia, A., Lindo, M. and Gascón, V. (2009), Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 163, No. 1, pp. 213~221.
2. Aziz, A., Ouali, M. S., Elandaloussi, E. H., De Menorval, L. C. and Lindheimer, M. (2009), Chemically modified olive stone: low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 163, No. 1, pp. 441~447.
3. Boujelben, N., Bouzid, J. and Elouear, Z. (2009), Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: study in single and binary systems, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 163, No. 1, pp. 376~382.
4. Choi, I. W., Seo, D. C., Kang, S. W., Lee, S. G., Seo, Y. J., Lim, B. J., Heo, J. S. and Cho, J. S. (2013), Adsorption characteristics of heavy metals using sesame waste biochar, *Journal of Korean Society of Soil Science and Fertilizer*, Vol. 46, No. 1, pp. 8~15 (in Korean).
5. El-Bayaa, A. A., Badawy, N. A. and Abd AlKhalik, E. (2009), Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170, No. 2-3, pp. 1204~1209.
6. Kim, K. H., Lee, I. Y., Choi, B. J., Lee, S. M. and Kim, S. H. (2002), Treatment of acid mine drainage water using wasted sludge of seafood processing factory and starfish, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 24, No. 3, pp. 489~497 (in Korean).
7. 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.
8. Kwon, Y., Lee, K. and Park, J. (2003), Sorption characteristics of heavy metals for oyster shell and fly ash, *Journal of Korean Society of Waste Management*, Vol. 20, No. 1, pp. 1~16 (in Korean).
9. Lee, J. K., Koh, T. H., Kim, S. K. and Lee, T. Y. (2009), A study on the adsorptive removal of heavy metals using inflated vermiculites, *Journal of Korean Geo-Environmental Society*, Vol. 10, No. 6, pp. 61~68 (in Korean).
10. Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M. and 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.
11. Medeiros, M., Sansiviero, M. T., Araújo, M. H. and Lago, R. M. (2009), Modification of vermiculite by polymerization and carbonization of glycerol to produce highly efficient materials for oil removal, *Applied Clay Science*, Vol. 45, No. 4, pp. 213~219.
12. Owamah, H. (2014), Biosorptive removal of Pb(II) and Cu(II) from wastewater using activated carbon from cassava peels, *Journal of Materials Cycles Waste Management*, Vol. 16, No. 3, pp. 347~358.
13. Sari, A. and Tuzen, M. (2013), Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 170, pp. 155~163.

14. Song, J. H., Lee, J. K., Kim, S. K. and Lee, T. Y. (2009), Evaluation of removal properties of Cu(II) from aqueous solutions by inflated vermiculites, *Journal of Korean Geo-Environmental Society*, Vol. 10, No. 7, pp. 25~32 (in Korean).
15. Um, T. H., Kim, Y. T., Lee, K. G., Kim, Y. J., Kang, S. G. and Kim, J. H. (2002), Properties of heavy metal adsorption of clay minerals, *Journal of Korean Ceramic Society*, Vol. 39, No. 7, pp. 663~668 (in Korean).
16. Yang, J. K., Lee, N. H. and Lee, S. M. (2008), Evaluation of the removal properties of Cu(II) by Fe-impregnated activated carbon prepared at different pH, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 30, No. 3, pp. 345~351 (in Korean).