

ORIGINAL ARTICLE

HTMAB로 표면처리된 안트라사이트에 의한 비소 및 셀렌 이온의 흡착 특성

김정배*

계명대학교 환경학부 지구환경학과

Adsorption Characteristics of As and Se Ions by HTMAB Modified Anthracite

Jeung-Bea Kim*

Faculty of Environment Studies, Keimyung University, Daegu, 42601 Korea

Abstract

The removal characteristics of As and Se ions from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTMAB) modified anthracite (HTMAB-AT) were investigated under various conditions of contact time, pH and temperature. When the pH is 6, the zeta potential value of anthracite (AT) is -24 mV and on the other hand, the zeta potential value of the HTMAB-AT is $+44 \text{ mV}$. It can be seen that the overall increase of about 60 mV . Increasing the (+) potential value indicates that the surface of the adsorbent had a stronger positive charge, so adsorption for the anion metal was increased. The isotherm data was well described by Langmuir and Temkin isotherm model. The maximum adsorption capacity was found to be 7.81 and 6.89 mg/g for As and Se ions from the Langmuir isotherm model at 298 K , respectively. The kinetic data was tested using pseudo first and pseudo second order models. The results indicated that adsorption fitted well with the pseudo second order kinetic model. The mechanism of the adsorption process showed that adsorption fitted well with the pseudo second order kinetic model. The mechanism of the adsorption process showed that adsorption was dependent on intra particle diffusion model according to two step diffusion. The thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , and ΔS°) were also determined using the equilibrium constant value obtained at different temperatures. The thermodynamic parameters indicated that the adsorption process was physisorption, and also an endothermic and spontaneous process.

Key words : HTMAB-impregnated anthracite, Isotherm model, Adsorption, Kinetic model, Intra particle diffusion model, Thermodynamic parameters

1. 서론

환경 문제에 대한 관심이 고조되면서 중금속이나 유독성 화합물의 지하수 오염 방지와 수처리에 대한 방안이 여러 각도에서 제시되고 있다. 오염을 유발시키는 물질은 이미 잘 알려진 바와 같이 여러 종류의 유

기 화합물과 중금속들이며 이를 가장 경제적으로 제거하기 위한 값싼 흡착제의 개발은 현 시점에서 중요한 연구 동기를 제시하고 있다. 특히 수처리나 지하수 오염 방지 등의 특성이 대용량의 처리가 기본 전제 조건이므로 점토와 같은 경제성 있는 재질의 개발이 더욱 필요하다.

Received 15 November, 2017; Revised 4 January, 2018;

Accepted 18 January, 2018

*Corresponding author: Jeung-Bea Kim, Faculty of Environmental Studies, Keimyung University, Daegu 42601, Korea
Phone: +82-53-580-5244
E-mail: jbkim@kmu.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

점토광물은 다양한 안정성과 성질을 가지는 복합체를 형성하기 위하여 많은 유기화합물과 반응하며, 토양이나 퇴적물에 함유된 점토광물은 다양한 유기물질들을 강하게 흡착하고 있다(Mortland et al., 1986). 일반적인 점토광물은 친수성(hydrophilic)의 성질을 가지기 때문에 물에 분산이 쉽게 일어나고 음전하를 띠는 흡착제의 표면 특성으로 말미암아 비소나 셀레늄과 같은 음이온 중금속 처리에 어려움이 있다. 그러나 유기물을 치환시킨 유기점토(organic clay)는 소수성(hydrophobic)의 성질을 가지고 있어서 물에 쉽게 분산이 일어나지 않고 응집이 일어나면 유기물이나 음이온 중금속과 높은 친화력을 가진다.

비소(As)는 지구상에 20번째로 많이 존재하는 원소로서 광물, 암석, 퇴적물을 비롯해 토양에 널리 분포하며, 토양의 pH 및 산화, 환원 조건에 따라 상이한 화학종으로 변하여 토양 내 이동성을 보이는 독성이 강한 원소 중의 하나이다(Ronald and William, 1982).

비소는 피부암과 폐암 등을 유발시키는 1급 발암물질이며(Boffetta, 1993), 인체의 비소 노출은 피부, 폐, 간, 신장, 위장 등에 암의 발생과 상관관계가 있는 것으로 알려져 있다(Jarup and Pershagen, 1991). 비소는 가장 흔한 지하수 오염물질의 하나이며 인간의 활동에 의한 오염과 자연적 기원에 의한 오염이 모두 가능하고 비소의 높은 독성으로, 지하수에서 높은 농도로 검출될 경우 먹는 물로 적합하지 않다 (Islam et al., 2013).

셀레늄(Se)은 유황이나 황화합물에 수반되어 산출되며 공업적으로 각종 금속을 정련할 때 부산물로만 들어진다. 셀레늄의 화학적 성질은 유황과 유사하지만 독성은 상당히 크며 비소에 가깝다. 온도나 빛의 변화에 대하여 전기적 반응을 나타내므로 반도체나 광전지등에 쓰이거나, 적색유리의 착색제, 정류기, 합금재료 등으로 쓰인다. 셀레늄은 흡인하면 중독을 일으키고 체내에 축적되면 빈혈이나 발병 등을 일으킨다(Wen and Carignan, 2007).

Antracite는 탄화가 잘되는 석탄 성분으로 주로 고생대의 오래된 지층에서 생산된다. 많은 연구에서 중금속을 제거하는데 anthracite를 사용하고 있다. Zuo et al.(2016)은 KOH-activated anthracite coal을 이용하여 phenol과 4- nitrophenol을 제거하는 연구를 수

행하였으며, Zhang et al.(2015)은 LDH-modified anthracite를 이용하여 phosphrous를 제거하는 연구를 수행하였다.

유기물로 표면개조된 점토계 흡착제에 대한 국내의 연구 실태는 최근 들어 지하수 오염 및 유해폐기물에 대한 문제가 심각해지면서 많은 관심을 가지고 있는 실정이나 아직 이 분야에 대한 연구가 별로 이루어지지 않고 있는 실정이다.

점토와 계면활성제의 흡착에 대한 초창기 연구결과에 의하면, 계면활성제의 농도가 낮고 점토의 표면 전하가 낮을 때 흡착현상은 전기를 띤 표면과 반대전기를 띤 계면활성제 분자간의 정전기적 인력에 의해 이루어지는 것으로 밝혀졌다(Thomas et al., 1991; Shihe and Stephen, 1995). 계면활성제의 농도가 높아지면 계면활성제 분자의 소수성 꼬리 상호간의 인력에 의해 회합하여 보다 큰 덩어리가 형성된다. 고체표면에 흡착된 계면활성제는 회합의 정도에 따라서 hemimicelle과 admicelle 구조로 구분된다(Shihe and Stephen, 1995). 이 때 흡착은 정전기적 인력과 소수성 인력에 의해 이루어지며 이 같은 회합현상은 계면활성제의 흡착을 크게 증가시킨다.

특히 양이온성 계면활성제는 점토광물의 zeta potential을 양(+)의 하전으로 증가시켜 음이온성 오염물의 흡착을 가능하게 한다. 이 방법은 음이온성 오염물을 90% 가까이 제거할 수 있고 하였다(Basar et al., 2006).

본 연구에서는 양이온 계면활성제인 HTMAB를 anthracite의 표면에 담지시켜 수용액 중의 음이온성 유독물질인 As (arsenate) 및 Se (selenite)를 흡착 제거하는 회분식 실험을 통하여 등온흡착 평형관계와 반응동역학적인 관계를 규명하여 음이온 중금속들의 흡착처리에 대한 적합성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 흡착제의 표면 특성 연구

본 연구에 사용된 시약은 Aldrich제, Merk제 및 Wako제의 특급시약이며, 증류수는 1차 증류한 물을 Milli Q Reagent Water System 증류장치를 통과시킨 후, 다시 증류시켜 탈탄산된 것을 사용하였다. 실험대상

흡착제인 anthracite (AT) 및 HTMAB-anthracite (HTMAB-AT) 표면 특성은 CEC (Cation Exchange Capacity, 양이온 교환능력) 크기, 및 제타전위(zeta potential) 측정을 통해 규명하였다.

CEC는 sodium acetate 방법으로 측정하였다 (Rhoades, 1982). 그리고 제타전위(zeta potential)의 변화는 Zeta Master (Marvern Instrument, England)로 측정하였다. 흡착실험을 위해서 50~100 mesh 크기의 흡착제를 선별하여 사용하였다.

2.2. 흡착제 표면의 양이온 계면활성제 고정

표면 개질(impregnation)을 위한 흡착실험은 회분식 실험을 수행하였다. 사용한 양이온 계면활성제는 비교적 큰 분자량의 Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide (HTMAB)을 사용하였다. 흡착특성을 결정하기 위해서 임계미셀농도(Critical Micelle Concentration: CMC) 부근의 3.0×10^{-5} M HTMAB 수용액에 각각 10 g/L anthracite를 가하고 pH를 3~10으로 조절한 후, 용액의 이온강도는 0.01 M NaCl로 조절하였다. 24시간 진탕하여 평형에 도달시킨 후 0.45 μm 여과지로 여과하여 용액상에 잔존하는 계면활성제의 양을 TOC로 측정하여 초기농도와 차로서 흡착된 계면활성제의 양을 산출하고 그로부터 흡착특성을 결정하였다. 또한 계면활성제 고정에 따른 HTMAB-AT 입자의 제타전위 변화를 측정하였다.

2.3. HTMAB-AT 흡착제의 안정성 연구

표면 개조된 HTMAB-anthracite (HTMAB-AT) 흡착제의 안정성 연구는 계면활성제를 이용하여 표면 개조한 흡착제의 응용에 결정적인 영향을 미칠 것이므로, 가장 큰 표면개조율을 나타내는 농도로 anthracite에 고정된 후 HTMAB-AT를 물로 세정하여 세정액내의 계면활성제 농도를 TOC로 분석하여 탈착된 계면활성제 양을 측정하였다. 그리고 HTMAB-AT의 안정성에 대한 pH 영향을 관찰하기 위해 pH 2~10 범위의 용액을 세척용액으로 사용하여 탈착에 대한 pH 영향을 규명하였다(Haggerty and Bowman, 1994).

2.4. HTMAB-AT 흡착제의 As 및 Se의 흡착실험

회분식 흡착실험은 등온흡착평형, 초기농도별 흡착속도와 온도별 흡착속도 등에 대한 영향을 알아보

고자 실시하였다. 일정한 온도에서 200 ml 코니컬 튜브에 일정농도(20, 40, 60, 80, 100, 120 mg/L)의 As ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 및 Se (NaHSeO_3) 화합물을 넣어 총 100 ml로 하고, 다음에 HTMAB-AT를 5 g을 투입하고 수평진탕기(Johnsam, Js-Fs-2500)를 사용하여 120 rpm에서 교반하면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하여, 시료를 0.45 μm 여과지(PP filter, Whatman, USA)로 여과한 후, ICP (Jobin Yvon 38-S, France)로 분석하여 최초 농도와 비교를 통하여 흡착량을 구하였다. 용액의 pH는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH 용액을 사용하여 조절하였으며, pH meter (Istek, AJ-7724)를 이용하여 측정하였다. 흡착의 열역학적인 해석을 구하는 온도별 흡착속도실험은 288 K, 298 K 및 308 K에서 실시하였다.

시간 t에서 HTMAB-AT에 흡착된 중금속 이온의 흡착량 $q_t(\text{mg/g})$ 는 다음 (1)식과 같이 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

여기서 C_0 는 중금속 이온의 초기농도(mg/L), C_t 는 시간 t에서 중금속 이온의 농도(mg/L), V는 용액의 총 부피(L) 그리고 W는 사용한 흡착제의 양(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 표면 특성 규명

HTMAB-AT는 CEC가 4.51 meq/100 mg으로 비교적 낮은 CEC 값을 나타냈고, 비표면적은 12.4 m^2/g 이었다. 이것은 양이온이 교환 가능한 친수성 site가 적고, 상대적으로 소수성을 띠는 site가 많은 것을 의미한다. 물속에 녹아있는 음이온 계면활성제의 농도를 분석하는 방법은 표준화되어 있으나 양이온 계면활성제를 분석하는 경우는 아직 표준화 되어 있지 않은 실정이다. 따라서 HTMAB과 같은 양이온 계면활성제의 거동을 연구하기 위해서는 ^{14}C 와 같은 방사성 동위원소를 포함한 표지화합물을 이용하기도 한다 (Nayyar et al., 1994). 본 연구에서 시도한 TOC를 이용한 양이온 계면활성제의 농도 결정은 비록 용액 속에 존재하는 유기물질이 양이온 계면활성제 단독으로만

존재해야 한다는 단점은 있지만 계면활성제의 흡착특성을 규명하기 위한 연구에 활용할 수 있다는 긍정적인 측면도 있다.

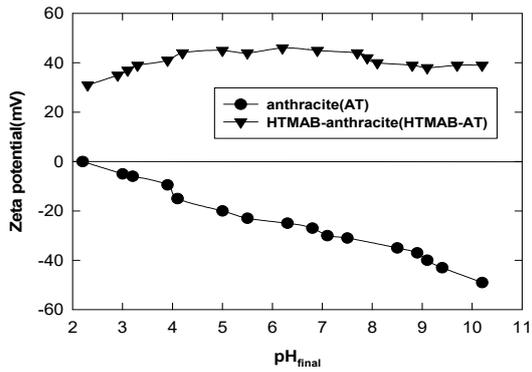


Fig. 1. The zeta potential of AT and HTMAB-AT as a function of pH (adsorbent = 0.5 g/L, 298 K, ionic strength = 0.01 M NaCl).

Fig. 1은 0.5 g/L의 AT와 HTMAB-AT에 대하여, 전 pH 영역에서 제타 전위값의 변화를 측정한 결과이다. AT의 경우 표면전위 값이 0~-45 mV로 음전위의 전하값을 나타냈고, HTMAB-AT의 표면전위값은 +30~+44 mV로, 전체 pH 범위에서 (+) 전위값을 가지는 것으로 관찰되었다. 특히 pH 6일 때 AT의 제타전위 값은 -24 mV이고, HTMAB-AT의 전위값은 +44 mV로서 전체적으로 60 mV 정도 양(+)으로 증가된 것을 관찰할 수 있다. (+) 전위 값이 증가되었다는 것은 흡

착제의 표면이 더 강한 양전하를 나타내어 음이온 중금속의 흡착이 잘 일어날 것으로 예측할 수 있다.

3.2. 흡착의 반응속도 및 동역학적 해석

HTMAB-AT 흡착제를 사용하여 As 및 Se 용액의 초기 농도를 20, 40, 60, 80, 100, 120 mg/L로 하여 흡착 제거할 때, 반응시간에 따라 중금속 이온의 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 HTMAB-AT 흡착제에 의한 As 및 Se 이온의 제거 속도는 초기 80 min 동안에 빠르게 진행되었으며, 120 min에서 거의 평형에 도달하였다.

HTMAB-AT 흡착제에 의한 중금속 이온의 제거 속도를 알아보기 위하여 유사 1차반응속도식(pseudo first order equation), 유사 2차반응속도식(pseudo second order equation) 및 확산모델식(diffusion model equation)을 적용하여 검토하였다.

3.2.1. 반응속도식

유사 1차반응속도식과 유사 2차반응속도식은 식 (2)와 식 (3)으로 나타낼 수 있다(Lee et al., 2012).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

여기서 q_e 는 평형상태에 도달하였을 때 흡착제 단위 질량당 흡착된 음이온의 양 (mg/g)이고, q_t 는 시간 t 일 때 흡착제 단위 질량당 흡착된 중금속 이온의 양

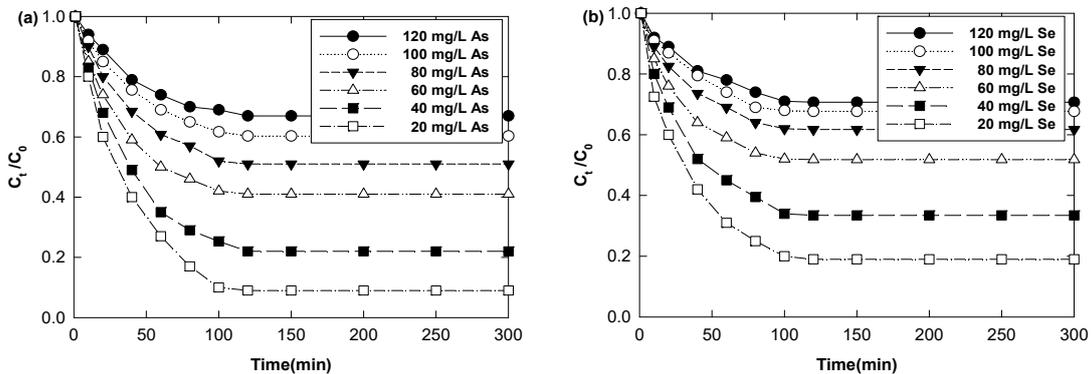


Fig. 2. The effect of time and initial concentration on the adsorption kinetics of As(a) and Se(b) by HTMAB-AT adsorbent (adsorbent = 5 g/L, 298 K, pH = 6.0, agitation speed = 120 rpm, ionic strength = 0.01 M NaCl).

Table 1. Kinetic data calculated for the removal of As and Se ions by HTMAB-AT

Ions	C ₀ (mg/L)	q _e ^{a)} (mg/g)	Pseudo first order			Pseudo second order		
			q _e ^{b)} (mg/g)	k ₁ × 10 ² (1/min)	r ²	q _e ^{c)} (mg/g)	k ₂ × 10 ³ (g/mg·min)	r ²
As	20	5.71	3.64	4.26	0.910	5.89	3.79	0.990
	40	7.33	6.24	3.31	0.994	8.15	3.12	0.991
	60	8.31	7.08	3.91	0.956	8.73	2.49	0.995
	80	8.89	7.84	3.66	0.922	9.23	1.47	0.989
	100	9.14	7.92	2.36	0.973	9.89	1.28	0.994
	120	9.31	7.95	3.01	0.992	9.94	1.15	0.967
Se	20	4.08	3.24	4.07	0.936	4.06	5.55	0.998
	40	6.05	5.32	4.39	0.864	6.90	4.50	0.997
	60	7.25	6.78	5.17	0.908	7.39	4.32	0.997
	80	7.78	7.13	4.57	0.913	8.19	3.27	0.996
	100	8.13	7.46	4.75	0.943	9.17	2.39	0.986
	120	9.21	7.54	4.09	0.860	9.56	2.02	0.985

^{a)} Experimental data ^{b)} Calculating data from equation (2) ^{c)} Calculating data from equation (3)

(mg/g)이며, k₁은 유사 1차반응속도상수(1/min)이고, k₂는 유사 2차반응속도상수(g/mg·min)이다.

여기서 Fig. 2의 결과를 유사 1차반응속도식 (2)와 유사 2차반응속도식 (3)에 적용하여 구한 각 상수 값을 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 흡착제인 HTMAB-AT에 의한 As 및 Se 이온의 제거속도는 유사 1차 반응보다 유사 2차 반응속도식에 만족하는 결과의 상관계수 값(r²=0.985~0.998)을 얻었다. 그리고 2차 반응속도식에서 반응속도상수(k₂)를 비교하면 낮은 농도의 반응속도 상수가 높은 농도의 반응속도 상수 보다 빠름을 알 수 있다. 흡착된 음이온의 평형 농도인 q_e 값을 살펴보면 유사 1차반응에서의 값보다 유사 2차반응에서의 q_e 값이 크게 나타났으며, 실험값과 잘 일치하였다. 이는 zeolite-Y에 HDTMA를 고정하여 만든 흡착제로 비소(As) 이온을 제거한 결과(Yusof and Malek, 2009)와 modified zeolite를 이용한 수중의 비소(As) 제거실험 결과(Noroozifar et al., 2014)와 유사하였다.

3.2.2. 반응의 동역학적 해석

흡착공정 해석에는 통상적으로 유사1차 속도식과 유사2차 속도식이 사용되고 있으나, 이들은 흡착공정의 확산 메커니즘을 설명해 주지 못한다. 따라서 속도

지배 단계를 예측하기 위해서 입자내확산모델(intra particle diffusion model) (Noroozifar et al., 1989)과 액막확산모델(liquid film diffusion model)(Boyd et al., 1947)을 이용하여 흡착제와 흡착질의 작용을 추가적으로 분석하였다. 입자내확산모델은 식 (4)로, 액막확산모델은 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$q_t = k_{ipd} t^{0.5} + C \quad (4)$$

$$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -k_{ifd} \cdot t \quad (5)$$

입자내확산모델에서 k_{ipd}은 입자내확산속도상수 (mg/g min^{0.5})이며, C(mg/L)는 절편을 나타내며 경계층의 두께와 관련이 있는데 C 값이 커질수록 경계층의 영향이 커지는 것을 의미한다. 액막확산모델에서 k_{ifd}는 막확산속도(1/min)를 나타낸다.

Fig. 2의 자료를 식 (4)와 식 (5)에 적용하여 구한 각 상수값들을 Table 2에 나타내었다.

Fig. 3은 식 (4)의 입자확산모델식에 따른 q_t와 t^{0.5}의 관계를 나타내었는데 그림을 보면 흡착공정이 기울기가 서로 다른 2개의 직선 구간으로 나누어지는데, 첫 번째 기울기가 날카로운 직선구간에서는 외부물질

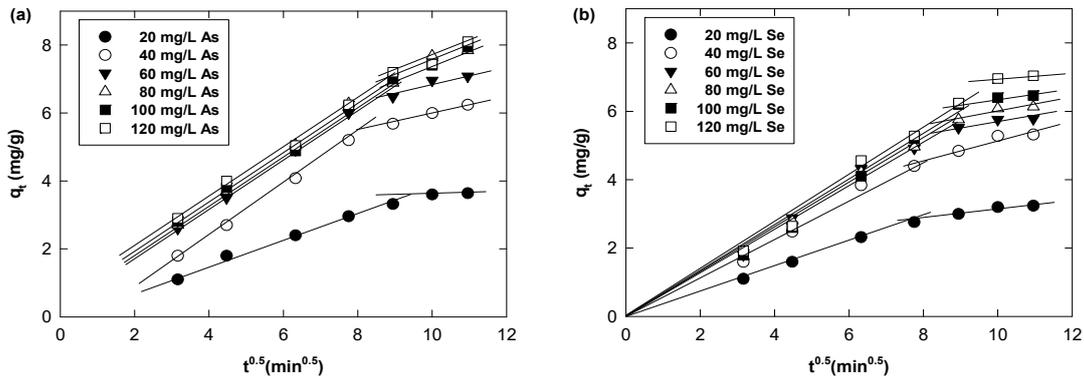
Table 2. Model parameter data calculated for intra particle diffusion and liquid film diffusion for the removal of As and Se ions by HTMAB-AT

Concentration (mg/L)	Intra particle diffusion(eq.4)			Liquid film diffusion(eq.5)			
	$K_{ipd} \times 10$ ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$)	10 C (mg/L)	r^2	$k_{lfd} \times 10^2$ (1/min)	q_e (mg/g)	r^2	
As	20	3.65	3.22	0.951	4.21	3.64	0.965
	40	6.37	2.47	0.942	3.25	6.24	0.992
	60	6.91	3.15	0.953	3.53	7.08	0.986
	80	9.09	4.61	0.970	3.61	7.84	0.979
	100	8.33	6.82	0.975	3.31	7.94	0.965
	120	8.58	9.12	0.962	3.62	7.98	0.992
Se	20	2.98	3.62	0.961	4.05	3.24	0.987
	40	4.85	3.58	0.944	4.21	5.32	0.975
	60	5.26	5.42	0.967	4.75	5.78	0.982
	80	5.82	6.31	0.935	4.47	6.13	0.973
	100	6.21	7.36	0.975	4.62	6.54	0.985
	120	7.12	8.25	0.962	4.08	7.02	0.991

전달이 일어나는 구간으로 경계층을 통해 확산에 의해 흡착제인 HTMAB-AT 외부표면까지 유체 본체로부터 흡착질 분자가 이동하는 단계이고, 두 번째 직선 구간은 외부표면으로부터 흡착제인 HTMAB-AT의 세공 속으로 흡착질 분자가 확산되어 세공속의 내부 표면에 있는 활성점에 흡착되는 입자내 확산단계이다 (Kana and Sundaram, 2001). 그리고 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 음이온의 농도가 증가함에 따라 K_{ipd} 값이 증가하는 경향이 보였는데 농도가 증가할수

록 충돌빈도 많아지고 물질전달의 구동력이 커져 확산속도상수가 증가하는 것으로 해석된다(Hameed and El-Khaiary, 2008).

식 (5)의 액막확산모델식은 유사1차 속도식과 동일한 형태를 나타내며 액막확산속도를 나타내는 k_{lfd} 값과 유사1차 속도상수 k_i 값이 거의 일치하였다. 이는 zeolite-Y를 이용하여 Sr과 Cs를 흡착하는 연구결과 (Lee et al., 2015)와 입자활성탄을 이용하여 Red-4를 흡착하는 연구결과(Lee, 2014)와 유사하였다.

**Fig 3.** The intra particle diffusion plot for As(a) and Se(b) adsorption onto HTMAB-AT at different initial concentration (adsorbent = 5 g/L, pH = 6.0, 298 K, agitation speed = 120 rpm, ionic strength = 0.01 M NaCl).

3.3. 평형 등온흡착식 해석

흡착제인 HTMAB-AT에 의한 As 및 Se 음이온 중금속의 흡착공정에 대한 성질과 메카니즘에 대한 정보를 얻기 위하여 실험값들을 Langmuir, Freundlich, 및 Temkin 등온흡착식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 등온흡착식은 흡착제의 표면은 균일하며, 흡착질이 흡착제 표면에 있는 한정된 숫자의 흡착 부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 흡착이 일어난다고 가정하였으며 다음 식 (6)과 같다. 이것을 직선식으로 나타내면 식 (7)과 같다.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{6}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \tag{7}$$

여기서 C_e 는 평형상태에서의 액상에 존재하는 중금속 이온의 농도(mg/L)이며, q_e 는 평형상태에서의 흡착제의 평형흡착량(mg/g)이고, K_L 은 결합에너지와 관련된 중금속 이온과 흡착제 사이의 친화력을 나타내는 Langmuir 흡착상수(L/mg)이고, q_m 은 단위 질량의 흡착제 당 중금속 이온의 이론적 최대 흡착량(mg/g)이다.

Freundlich는 불균일한 흡착제의 표면에 다분자층으로 이루어진 비이상적인 흡착을 묘사한 경험식을 제시하였으며 다음 식 (8)과 같다. 이것을 직선식으로 나타내면 식 (9)와 같다.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \tag{8}$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{9}$$

위 식에서 Freundlich 상수인 K_F 는 흡착제의 분배 계수(L/g), $1/n$ 은 흡착강도를 나타낸다.

Temkin 등온흡착식은 자유흡착에너지가 표면 덮임의 함수로 단순화된 흡착에 바탕을 두고 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용을 계산에 고려하는 경험식으로서 다음 식 (10)과 같다.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \tag{10}$$

여기서 Temkin 계수 $B(= RT/bT, J/mol)$ 는 흡착열에 대응하는 상수이고, R 은 기체상수(8.314 J/mol·K), T 는 절대온도(K), b_T 는 Temkin 등온상수, K_T 는 최대결합 에너지에 대응하는 평형결합상수(L/mg)이다. Temkin 계수 B 는 흡착 과정이 물리적 흡착 공정인지, 화학적 흡착 공정인지를 판단하는 지표가 된다. B 값이 20 J/mol 보다 적으면 물리적 흡착 공정이고, 20 J/mol 보다 크면 화학적 흡착 공정이다(Sivakumar and Palanisamy, 2009).

등온흡착 평형실험으로부터 얻은 자료를 각각의 등온흡착식에 적용하여 구한 파라미터 값들을 Table 3에 나타내었다.

Table 3을 보면 Langmuir 등온흡착식에서 이론 최대흡착용량(q_m)은 As의 경우 7.81 mg/g 이었고, Se의 경우는 6.89 mg/g 이었다. 이것은 다른 연구자들에 의해 보고된 organo zeolite (5.5mg/g As) (Noroozifar et al., 2014)의 연구와 비슷한 경향을 나타내었다. 그리고 흡착상수인 K_L 값은 0.217~0.417 L/mg 이었으며, r^2 값이 0.988~0.993로 흡착 데이터가 Langmuir 식에 잘 맞는 것으로 나타났다.

그리고 Freundlich 등온흡착식에서, r^2 값이 0.936~0.926로 식에 대한 일치도가 상대적으로 높지 않은 것을 알 수 있고, Freundlich 파라미터 중에서 분배계수를

Table 3. Model parameter for Langmuir, Freundlich and Temkin model for isotherm constants for the removal of As and Se ions by HTMAB-AT

Ions	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	r^2	K_F (L/g)	$1/n$	r^2	K_T (L/mg)	B (J/mol)	r^2
As	0.417	7.812	0.988	3.288	0.216	0.936	9.292	1.262	0.995
Se	0.217	6.891	0.993	2.521	0.351	0.926	5.614	1.112	0.988

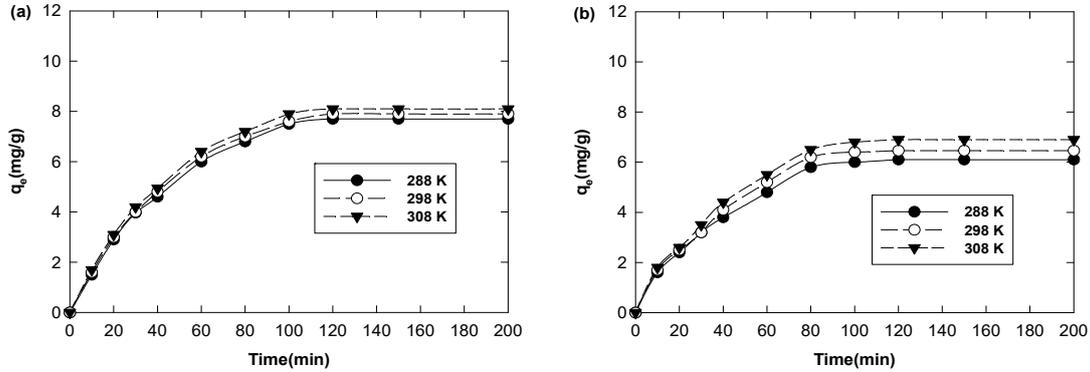


Fig. 4. Effects of temperature and contact time on adsorption of As(a) and Se(b) onto HTMAB-AT (adsorbate = 100 mg/L, adsorbent = 5 g/L, pH = 6.0, agitation speed = 120 rpm, ionic strength = 0.01 M NaCl).

나타내는 K_F 값은 클수록 좋다. $1/n$ 값은 흡착조작의 유효성을 판단할 수 있으며 흡착 강도를 나타내는 것으로서 0.1~0.5 사이에는 아주 흡착력이 좋으며, 0.5~1.0 사이에는 흡착 처리가 쉬우며, 1 보다 클 경우에는 흡착처리가 어렵다고 하였다(Samiey and Dargahi, 2010). As의 경우 $1/n$ 값이 0.216, Se의 경우 0.351로서 아주 효과적인 흡착조작이 가능한 영역에 있음을 알 수 있다.

그리고 Temkin 등온흡착식에서, r^2 값이 0.988~0.995로 식에 대한 일치도가 높으며, B 값은 1.112~1.262 J/mol이다. B 값이 20 J/mol 보다 적은 범위를 가지므로 음이온 중금속 흡착은 물리흡착공정인 것으로 판단된다.

3.4. 흡착의 열역학적 해석

HTMAB-AT 흡착제의 중금속 이온 흡착 공정이 자발적으로 일어나는지를 판단하기 위해서 활성화에너지와 자유에너지 등을 살펴보았다. 반응온도의 변화에 대한 흡착반응의 변화를 알아보기 위하여 흡착질의 농도를 100 mg/L로 하고, 반응온도를 288, 298 및 308 K로 변화시키면서 시간에 따른 흡착량의 변화를 조사한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

유사 1차반응 속도상수(k_1)는 다음과 같은 Arrhenius 식(11)에 의해 온도의 함수로 나타낼 수 있으며 이 식으로부터 활성화에너지(activation energy)를 구할 수 있다(Barkat et al., 2009).

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

여기서 E_a 는 흡착반응의 Arrhenius 활성화에너지(kJ/mol)이고, A는 Arrhenius 인자, R은 기체상수(8.314 J/mol·K), T는 절대온도(K)이다. 식(12)의 기울기로부터 구한 활성화에너지의 값을 Table 5에 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 As의 경우는 17.72 kJ/mol이고 Se의 경우는 15.96 kJ/mol이었다. 선행 연구에 따르면 흡착은 흡착에너지의 등급에 따라 물리흡착(physical adsorption)과 화학흡착(chemical adsorption)으로 나눌 수 있는데, 낮은 활성화에너지(5~40 kJ/mol)는 물리흡착의 특성을 가지고 높은 활성화에너지(40~800 kJ/mol)는 화학흡착의 특성을 갖는다고 하였다(Nollet et al., 2003). 본 연구에서 얻어진 활성화에너지의 값이 15.96~17.72 kJ/mol 임을 보았을 때 중금속 음이온의 흡착 공정은 낮은 활성화에너지를 갖는 물리흡착공정에 속하는 것임을 알 수 있다.

흡착공정의 열역학적 파라미터 값들은 그 공정의 자발성을 평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 중요한 지표로 사용될 수 있는데, 엔탈피 변화(ΔH°), 엔트로피 변화(ΔS°) 및 자유에너지 변화(ΔG°)와 같은 열역학적 파라미터들의 변화를 밝히는 것이 필요하다. 흡착과정의 엔트로피 변화와 엔탈피 변화는 다음과 같은 Van't Hoff 식(12)로부터 계산할 수 있다.

Table 4. Thermodynamic parameters(E_a , ΔH° , ΔS° , ΔG°) for As and Se ion adsorption onto HTMAB-AT

Ions	Parameters					
	E_a (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)	ΔG° (kJ/mol)		
				288 K	298 K	308 K
As	17.72	3.01	59.85	-11.62	-12.13	-12.64
Se	15.96	6.71	60.42	-11.77	-12.42	-13.06

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (12)$$

여기서 K_d 는 다음 (13)식으로 표현되는 온도 T에서의 분배계수(distribution coefficient : mL/g)이다 (Barkat et al., 2009).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (13)$$

그리고 자유에너지 변화(ΔG)는 다음 식 (14)로부터 구할 수 있다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (14)$$

식 (12)~(14)로부터 구한 열역학적 파라미터 값들을 Table 4에 나타내었다.

본 흡착반응의 엔탈피변화 값(ΔH°)이 3.01~6.71 kJ/mol로서 양의 값을 가지는 것으로 볼 때 HTMAB-AT에 의한 음이온 중금속들의 흡착반응은 흡열반응임을 알 수 있고, Gibbs 자유에너지 변화 값(ΔG°)은 온도가 올라갈수록 감소하였기 때문에 온도가 증가할수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있다. 또한 일반적인 물리흡착의 자유에너지의 변화 영역인 -20~0 kJ/mol 범위에 속하기 때문에(Jaycock and Parfitt, 1981), 이 흡착 공정은 물리흡착공정으로 진행된다는 것을 다시 확인할 수 있었다. 그리고 엔트로피 변화 값(ΔS°)이 양의 값을 갖는 것은 흡착반응이 고-액 계면에서 무질서도가 증가했다는 것을 의미한다(Sulak et al., 2007).

3.5. HTMAB-AT 흡착제의 안정성 연구

David 등은 HTMAB로 개질된 zeolite의 안정도를 이온강도, pH, 용매 등을 변화시켜 본 결과 매우 안정

한 것으로 보고하였으며(David et al., 1982), Donald 등도 개질된 montmorillonite에서도 좀처럼 가역반응이 일어나지 않는다고 보고하였다(Donald and Noel, 1993).

HTMAB-AT의 안정성을 평가하기 위하여 탈착실험을 실시하였다. 본 실험의 경우에도 가역반응이 일어나지 않았다. pH 2.0~10.5의 용액을 탈리액으로 하여 실험한 결과 0~5%의 탈착율을 나타내어 전 pH 범위에서 안정함을 알 수 있었다. 따라서 사용한 흡착제는 pH를 달리한 탈리액으로 세척하여 재생하여 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 양이온 계면활성제인 HTMAB를 anthracite의 표면에 담지시켜 수용액 중의 음이온성 유독성 유해물질인 비소(As) 및 셀렌(Se)을 흡착 제거하는데 필요한 흡착평형, 흡착 동력학 및 열역학적 파라미터에 대하여 연구하였으며, 그 결과는 다음과 같다. HTMAB로 표면 개질된 HTMAB-AT 흡착제의 표면전위를 측정된 결과, AT의 경우 표면전위 값이 0~45 mV로 음전위의 전하값을 나타냈고, HTMAB-AT의 표면전위값은 +30~+44 mV로, 전체 pH 범위에서 (+) 전위값을 나타냈다. 특히 pH 6일 때 HTMAB-AT의 전위값은 +44 mV로서 전체적으로 60 mV 정도 양(+)으로 증가되어 음이온 중금속의 흡착이 잘 일어날 것으로 예측할 수 있다. HTMAB-AT 흡착제에 의한 As와 Se의 제거속도는 초기 80분 동안에는 빠르게 진행하다가 120분에 평형에 도달하였으며, 제거속도는 유사 2차속도식에 잘 적용되는 것으로 나타났다. 유사 2차반응속도 상수값(k_2)으로부터 낮은 농도의 음이온이 높은 농도의 음이온 보다 빠르게 흡착됨을 알 수 있었다. 또한 등온흡착식에 의한 평형실험 결과는

Langmuir 식과 Temkin 식에 잘 부합하였으며, Langmuir 식으로부터 구한 최대흡착 제거량은 As의 경우 7.81 mg/g, Se의 경우 6.89 mg/g 이었으며, Temkin 계수(B) 값으로부터 음이온 흡착은 물리흡착인 것을 알 수 있었다. HTMAB-AT 흡착제에 의한 As와 Se의 동력학적 흡착 메카니즘 특성은 입자내 확산 모델로부터 2단계로 흡착질 분자가 확산되어 흡착이 일어나는 것으로 관찰되었다. 액막 확산모델식으로부터 유사1차 속도식과 동일한 형태를 나타내며 막확산 속도를 나타내는 k_{int} 값과 유사1차 속도상수 k_1 값이 거의 일치하였다. 흡착제에 의한 As와 Se 흡착반응의 활성화에너지는 15.96~17.72 kJ/mol 임을 보았을 때 중금속 음이온의 흡착 공정은 낮은 활성화에너지를 갖는 물리흡착공정에 속하는 것임을 확인할 수 있었다. 그리고 흡착반응의 엔탈피변화 값이 3.01~6.71 kJ/mol로서 양의 값을 가지는 것으로 볼 때 HTMAB-AT에 의한 음이온 중금속들의 흡착반응은 흡열반응임을 알 수 있었다. 안정성 평가를 위한 탈착실험결과 표면제질된 HTMAB-AT 흡착제가 전 pH 범위에서 안정함을 알 수 있었다.

REFERENCES

- Barkat, M., Nibou, D., Chegrouche, S., Mellah, A., 2009, Kinetics and thermodynamics studies of Chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions, *Chemical Engineering and Processing*, 48, 38-47.
- Basar, C. A., Aydinler, C., Kara, S., Keskinler, B., 2006, Removal of CrO_4 anions from water using surfactant enhanced hybrid PAC/MF process, *Separ. Purif. Technol.*, 48, 270-283.
- Boffetta, P., 1993, Carcinogenicity of trace elements with reference to evaluations made by the international agency for research on cancer, *Scand. J. Work Environ. Health*, 19, 67-70.
- Boyd, G. E., Adamson, A. W., Myers Jr, L. S., 1947, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2836-2848.
- David, A. S., Robert, C. K., Jeffrey, H. H., 1982, Surfactant enhanced surface remediation, *ACS Symposium Series*, 594-612.
- Donald, L. S., Noel, C. S., 1993, Sorption and desorption of quaternary amine cation on clays, *Environ. Sci. Tech.*, 27, 1625-1631.
- Haggerty, G. M., Bowman, R. S., 1994, Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays, *Environ. Sci. Tech.*, 28, 452-458.
- Hameed, B., El-Khaiary, M., 2008, Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char, *J. Harzad. Mater.*, 153, 701-708.
- Islam, A. B., Maity, J. P., Bundschuh, J., Chen, C., Bhowmik, B. K., Tazaki, K., 2013, Arsenic mineral dissolution and possible mobilization in mineral microbe groundwater environment, *J. Harzad. Mater.*, 262, 989-996.
- Jarup, L., Pershagen, G., 1991, Arsenic exposure, smoking, and lung cancer in smelter workers : A Case control study, *American J. Epidemiol.*, 134, 545-551.
- Jaycock, M. J., Parfitt, G. D., 1981, *Chemistry of interfaces*, 1st ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester, 69-84.
- Kana, N., Sundaram, M. M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons : A Comparative study, *J. Dyes Pig.* 51, 25-40.
- Lee, M. G., Kam, S. K., Suh, K. H., 2012, Adsorption of non degradable eosin Y by activated carbon, *J. Environ. Sci. Inter.* 21, 623-631.
- Lee, J. J., 2014, Adsorption characteristics and kinetics of Reactive Red-4 by granular activated carbon, *KSWST J. Wat. Treat.*, 22(2), 47-56.
- Lee, C. H., Park, J. M., Lee, M. G., 2015, Competitive adsorption in binary solution with different mole ratio of Sr and Cs by zeolite A : Adsorption isotherm and kinetics, *J. Environ. Sci. Inter.*, 24, 151-162.
- Mortland, M. M., Shaobai, S., Boyd, S. A., 1986, Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols, *Clays Clay Miner.*, 34, 581-585.
- Nayyar, S. P., Sabatini, D. A., Harwell, J. H., 1994, Surfactant adsolubilization and modified admicellar sorption of nonpolar and polar ionizable organic contaminants, *Environ. Sci. Tech.*, 28, 1874-1881.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, 53, 655-665.

- Noroozifar, M., Khorasani, M. M., Naderpour, H., 2014, Modified nanocrystalline nature zeolite for adsorption of arsenate from wastewater : Isotherm and kinetic studies, *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 101-108.
- Rhoades, J. D., 1982, Cation exchange capacity, methods of soil analysis, part 2. Chemical and microbiological properties-agronomy monograph, No. 9, 2nd Ed., Edited by Page, A. L., 149-157.
- Ronald, D. H., William, P. H., 1982, Effects of parental arsenite exposure in the hamster, *Bull. Environ. Contami. Toxicol.*, 29, 671-671.
- Samiey, B., Dargahi, M., 2010, Kinetics and thermo-dynamics of adsorption congo-red on cellulose, *Central Eur. Jour. Chem.*, 8, 906-912.
- Sewards, T., 1990, Characterization of fracture surfaces in dolomite rock, Culebra Dolomite Member, Rustler Formation, SAND 90-7019, Albuguergre, NM ; Sandia National Laboratories.
- Shihe, X., Stephen, A. B., 1995, Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding, *Environ. Sci. Tech.*, 29, 918-926.
- Shihe, X., Stephen, A. B., 1995, Alternative model for cationic surfactant adsorption by layer silicates, *Environ. Sci. Tech.*, 29, 3022-3028.
- Sivakumar, P., Palanisamy, P. N., 2009, Adsorption studies of basic Red-29 by a non conventional activated carbon prepared from *Euphorbia Antiquorum L.*, *Inter. J. Chem. Tech. Res.*, 1, 502-510.
- Srivastava, S. K., Tyagi, R., Pant, N., 1989, Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants, *Water Res.* 23, 1161-1165.
- Sulak, M. T., Demirbas, E., Kobya, M., 2007, Removal of astrazon yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, *Biores. Technol.*, 98, 2590-2598.
- Thomas, M. H., Elalne, R. T., Sea, Y. C., Paul, R. A., 1991, Removal of sparingly soluble organic chemicals from aqueous solutions with surfactant-coated ferrihydrite, *Environ. Sci. Tech.*, 25, 1585-1589.
- Wen, H., Carignan, J., 2007, Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate, *Atmospheric Environ.*, 41, 7151-7165.
- Yusof, A. M., Malek, N. A. N. N., 2009, Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite-Y, *J. Hazard. Mater.*, 162, 1019-1024.
- Zhang, X., Chen, Q., Guo, L., Huang, H., Ruan, C., 2015, Effects of varying particle sizes and different types of LDH-modified anthracite in simulated test columns for phosphorous removal, *Inter. J. Environ. Res. Public Health*, 12, 6788-6800.
- Zuo, L., Ai, J., Fu, H., Chen, W., Zheng, S., Xu, Z., Zhu, D., 2016, Enhanced removal of sulfonamide antibiotics by KOH-activated anthracite coal: Batch and fixed-bed studies, *Environ. Pollution*, 211, 425-434.