

## 에틸렌다이아민테트라아세트산으로 개질된 벤토나이트를 이용한 합성폐수 내 아연 이온 흡착

정명화<sup>a</sup> · 권동현<sup>b</sup> · 임연주<sup>c</sup> · 안종화<sup>d,\*</sup>

강원대학교 환경공학과

## Adsorption of Zinc Ion in Synthetic Wastewater by Ethylenediaminetetraacetic Acid-Modified Bentonite

Myung-Hwa Jeong<sup>a</sup> · Dong-Hyun Kwon<sup>b</sup> · Yeon-Ju Lim<sup>c</sup> · Johng-Hwa Ahn<sup>d,\*</sup>

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University

(Received 11 January 2019, Revised 12 March 2019, Accepted 18 March 2019)

### Abstract

Ethylenediaminetetraacetic acid-modified bentonite (EMB) was used for adsorption of zinc ion (Zn) from aqueous solution, compared with unmodified bentonite (UB). Parameters such as dose (0.750 ~ 3.125 g/L), mixing intensity (10 ~ 150 rpm), contact time (0.17 ~ 30 min), pH (2 ~ 7), and temperature (298 ~ 338 K), were studied. Zn removal efficiency for EMB was 20 ~ 30 % higher, than that for UB, in all experiments. Thermodynamic studies demonstrated that adsorption process was spontaneous with Gibb's free energy ( $\Delta G$ ) values, ranging between -5.211 and -7.175 kJ/mol for EMB, and -0.984 and -2.059 kJ/mol for UB, and endothermic with enthalpy ( $\Delta H$ ) value of 9.418 kJ/mol for EMB and 7.022 kJ/mol for UB. Adsorption kinetics was found to follow the pseudo-second order kinetics model, and its rate constant was 3.41 for EMB and 2.00 g/mg · min for UB. Adsorption equilibrium data for EMB were best represented by the Langmuir adsorption isotherm, and calculated maximum adsorption capacity was 2.768 mg/g. It was found that the best conditions for Zn removal of EMB within the range of operation used, were 3.125 g/L dose, 90 rpm intensity, 10 min contact time, pH 4, and 338 K. Therefore, EMB has good potential for adsorption of Zn.

**Key words** : Adsorption, EDTA-modified bentonite, Operation condition, Zinc ion

<sup>a</sup> 학부생(Undergraduate Student), ghqksckdglf@naver.com, https://orcid.org/0000-0001-5678-4869

<sup>b</sup> 학부생(Undergraduate Student), horezorg@naver.com, https://orcid.org/0000-0003-2123-9646

<sup>c</sup> 학부생(Undergraduate Student), id\_02@naver.com, https://orcid.org/0000-0002-5336-5041

<sup>d,\*</sup> Corresponding author, 교수(Professor), johnghwa@kangwon.ac.kr, https://orcid.org/0000-0001-5745-5338

## 1. Introduction

산업혁명 이후 인간들은 도시로 모여 살기 시작하면서 이전에 없었던 질병이 발병하였다. 인간은 질병에 대한 역학조사를 통해 수질 오염이 원인임을 알아내었다. 이후 수질 오염에 대한 심각성이 크게 부각되기 시작하였다. 중금속에 의한 수질 오염의 경우 더 심한 문제를 가지고 있다. 미량이라도 수계에 존재하면 먹이사슬과 같은 여러 경로를 통하여 인체에 축적되어 만성적 중독 현상을 나타내는 공해물질로 생태계나 인체에 피해가 오지 않도록 각별한 수질 처리가 필요하다(Moon et al., 2006).

국내 4대강 및 기타 하천에 유입되는 산업폐수 중 중금속 및 특정 유해물질을 함유한 특정폐수가 배출되고 있다(Kim et al., 2009). 이 중 아연은 주로 도금, 배터리, 합금 생산 공정에서 발생하는 폐수에 다량 함유되어 있으며 아연이 함유된 폐수가 하천이나 바다로 방류될 경우, 식용조류에 의해 흡수되고 먹이사슬에 유입되어 인간에게도 영향이 미친다. 아연은 인체에서 효소 반응의 전자 이동역할을 담당하는 필수 미량원소이지만, 장기복용 혹은 잘못된 복용으로 인한 중독 시 신경과민, 식욕저하, 메스꺼움 등을 유발할 수 있다(Nemeth et al., 2016). 이러한 문제를 예방하기 위하여 폐수는 지정된 방류기준에 맞춰 처리하여 방류하도록 규정되어 있다.

기존의 중금속 처리방법으로는 침전, 이온교환, 역삼투, 흡착 등이 있다. 그 중 흡착법은 분자 상호간의 인력, 즉 반데르 발스 힘(van der waals force)에 의한 물리적인 흡착과 고체표면의 기능성 기와 흡착질 이온 간의 결합에 의한 화학적인 흡착으로 작용하며, 탄화수소 등을 포함한 유기물에 대해 우수한 흡착성능을 갖는다(Lee et al., 2015; Van der Waals, 1873). 벤토나이트에 존재하는 화학적 작용기들은 탄소 표면의 산성도에 큰 영향을 미치고 물 분자가 흡착될 경우에 다른 분자들과 결합을 이루면서 활성화된 부위들을 연결하기 때문에 활성화된 자리의 작용기가 흡착에 큰 영향을 미친다(Sen and Gomez, 2011). 벤토나이트는 몬모릴로나이트를 함유하는 점토 광물이다. 몬모릴로나이트 구조는 3개의 미네랄 층을 가지며, 중심의 팔면체 층(alumina sheet)을 사이에 두는 2개의 사면체 층(silica sheets)을 갖는다. 이 중 일부  $\text{SiO}_2^{4-}$ 는  $\text{Al}^{3+}$ 로 대체되고  $\text{Al}^{3+}$ 가 다시  $\text{Ca}^{2+}$ 로 대체되면서 음전하가 발생하게 되므로 벤토나이트의 표면 격차는 양이온 성 오염물질의 흡착을 향상시킬 수 있다(Tahir and Rauf, 2006). 이처럼 이온들의 불안정한 치환에 의해 극성을 띠게 되며 반대의 극성을 띠는 이온을 흡착함으로써 극성의 균형을 맞추게 된다. 게다가 표면이 음전하를 띠기 때문에 양이온들을 잘 흡착하는 것으로 알려져 있으며 표면뿐 아니라 자신의 층간 내에 유기 혹은 무기분자들을 흡착하거나 가두어 둘 수도 있다(Moon et al., 2006).

에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)은 킬레이트로 두 개 이상의 배위자가 고리를 형성하여 금속과 만든 화합물이다. EDTA는 두 개의 아민과 네 개의 카르복실기 작용기를 이용하여 주로 금속 양이

온에 결합한다(Aoudj et al., 2018). 벤토나이트를 EDTA로 개질 시, 벤토나이트가 팽창되면 층 사이에서 양전하를 띤 금속 이온이 노출되고 동시에 그 층 사이에 EDTA 분자가 진입하게 된다. 그리고 층간 양이온과 음으로 하전된 EDTA의 카르복실기 사이의 인력이 촉진된다(De Castro et al., 2018).

벤토나이트(bentonite)는 광범위하게 연구된 흡착제 중 하나이며, 자연적으로 구하기 쉬우며 가격이 저렴하고 안정성과 표면적 및 양이온 교환 능력이 우수하다는 장점이 있다(De Castro et al., 2018). 하지만 EDTA로 개질한 벤토나이트(EDTA modified bentonite, EMB)를 사용한 선행 논문(De Castro et al., 2018)은 제한적이며 아연을 대상으로 한 논문은 찾을 수가 없어 일반 벤토나이트(unmodified bentonite, UB)와 비교를 통해 아연 제거효율을 비교 평가하였다.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 실험 재료 및 표면개질방법

본 연구에서는 벤토나이트(대정화금) 10 g에 0.025 mol EDTA-2Na 표준용액(대정화금) 20 mL를 유리시험관에 넣고 볼텍스 믹서(vortex mixer, KMC-1300v, VISION)로 1분 동안 교반 후 건조기(ON-22GW, 제이오텍)를 사용하여 105 °C에 24시간 건조하였다. 건조한 벤토나이트를 막자사발로 분쇄하여 80번 체(180 μm)로 거른 뒤 증류수로 3회 세척한 뒤 데시케이터(쓰리샤인, SK-C003)에 보관 후 사용하였다.

### 2.2 흡착실험

실험에 사용한 합성폐수는 아연 표준용액(대정화금) 1,000 mg/L을 희석(5 mg Zn/L)하여 사용하였다. pH 조절을 위해 NaOH (97 %, 대정화금), HCl (35 %, 대정화금)을 1 N로 제조하여 사용하였다. 1 L의 비이커(유효용량: 400 mL)에 흡착제를 투여한 후 jar-tester (SF6, M-Tops, 대한민국)로 실험하였다. 운전 인자는 흡착제 투여량(0.75 ~ 3.125 g/L), 교반강도(10 ~ 150 rpm), 반응시간(0.17 ~ 30분), pH (2 ~ 7), 온도(298 ~ 338 K) 등을 조절하여 아연 제거율을 측정하였다. 온도(교반강도: 150 rpm, 교반시간: 30분)에 따른 실험은 진탕배양기(shaking incubator, VS-8480, VISION)를 사용했다.

### 2.3 분석 방법

pH의 측정은 pH meter (UB-10, Denver instrument, US)를 사용하였다. 흡착 후 원심분리기(VS-5000N, GSI, 대한민국)로 4,000 rpm으로 10분간 분리 후 상등액을 GF/C(1.2 μm)로 여과하고 20 mL씩 분취하였다. 이후 Standard Method (3500-Zn)에 따라 자외선-가시광선분광광도계(UV-Vis spectrophotometer, Libra S60, Biochrom, US)를 이용하여 620 nm에서 흡광도를 측정하여 아연 농도를 구하였다(APHA, 2012). 본 실험에서 사용한 EMB와 UB의 표면적 차이를 알아보기 위하여 시료를 시편코팅기(specimen coater, Leica EM ACE600)로 전처리를 한 후 전계방사형주사전자현미

경(field emission scanning electron microscope, S-4300/HITACHI)으로 측정하였다. 중금속 제거효율에 큰 영향을 미치는 기능기와 그 종류를 알아보기 위해 적외선분광기(fourier transform infrared spectroscopy, PerkinElmer FT-IR Spectrophotometer, UK)를 사용하여 분석하였다.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 개질 전후의 벤토나이트의 성분 및 특성

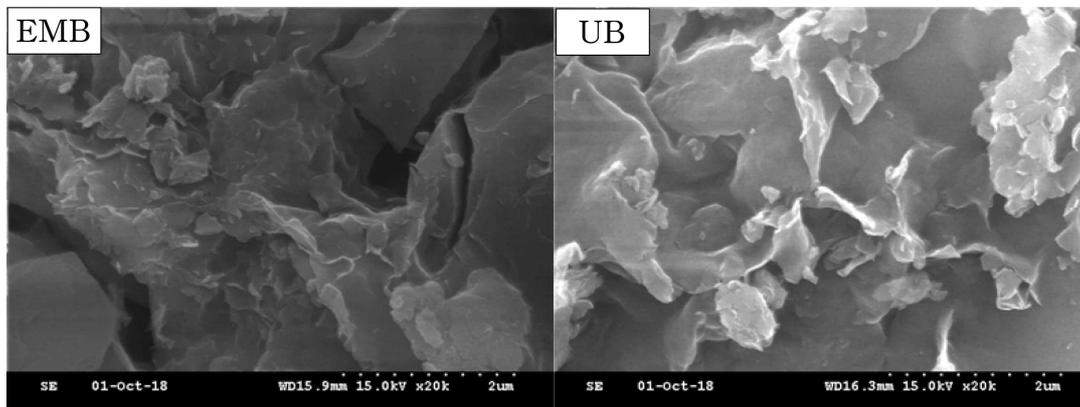
벤토나이트의 입자 크기는 개질 전후로 큰 차이를 보이지 않았다(Fig. 1a). 이는 개질 과정이 입자의 크기에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 보인다(Navarro et al., 2017). EMB와 UB의 적외선 스펙트럼을 분석했을 때 UB에는 없는 새로운 피크( $1,500 \sim 1,300 \text{ cm}^{-1}$ )가 EMB에서 관찰되었다(Fig. 1b).  $1,500 \sim 1,300 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크에서 중금속 흡착능력과 연관되어 있는 카르복실기 작용기(COO-H)가 나타난다(De Castro et al., 2018). 따라서 EDTA가 벤토나이트의 표면을

개질할 때 카르복실기 기능기가 발생함을 알 수 있다. 이를 제외하면 두 흡착제 모두 유사한 피크( $3,000 \sim 3,750$ ,  $1,635$ ,  $900 \sim 1,200$ ,  $517 \text{ cm}^{-1}$ )를 보였다. 여기서,  $3000 \sim 3750 \text{ cm}^{-1}$ 은 O-H와 H-O-H 결합,  $1,635 \text{ cm}^{-1}$ 은 H-O-H 결합,  $995 \text{ cm}^{-1}$ 을 중심으로 하는  $900 \sim 1,200 \text{ cm}^{-1}$ 은 Si-O 결합,  $517 \text{ cm}^{-1}$ 은 Al-O-Si, Si-O-Si 결합을 나타낸다(Akpmie et al., 2015; Sahin et al., 2015).

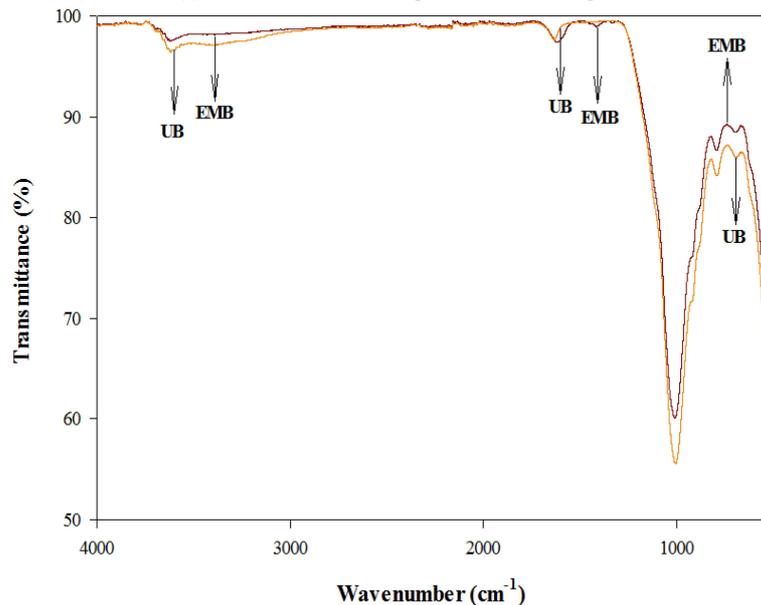
#### 3.2 운전인자에 따른 아연 제거

##### 3.2.1 흡착제 투여량

흡착제 투여량은 폐수에서 표적 화학종을 효과적으로 제거할 수 있는 가장 경제적인 양의 흡착제를 결정하기 위해 흡착 연구에서 중요한 변수이다. 흡착제 투여량에 따른 제거효율(고정인자: pH 3.4, 교반강도 60 rpm, 교반시간 15분)은 흡착제량의 증가에 따라 흡착율이 증가하였다(Fig. 2). 이는 흡착제 투여량이 증가함에 따라 표면적의 가용성이 증가하기 때문이다(Rao et al., 2006). 흡착제 단위 질량 당

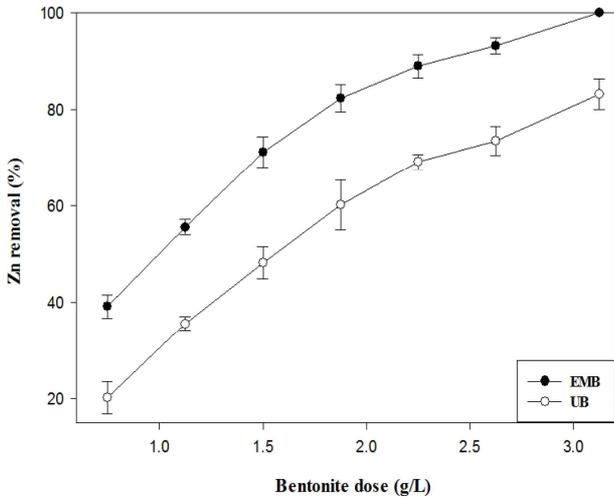


(a) Field emission scanning electron microscope



(b) Fourier transform infrared spectroscopy

**Fig. 1.** (a) Images of field emission scanning electron microscope and (b) fourier transform infrared spectroscopy analysis of ethylenediaminetetraacetic acid-modified and unmodified bentonites.



**Fig. 2.** Effect of adsorbent dose on zinc ion removal for ethylenediaminetetraacetic acid-modified and unmodified bentonites.

아연 이온 흡착량은 흡착제 투여량이 증가할수록 감소하는 경향을 보이는데, 이는 흡착제 투여량 증가에 따른 벤토나이트의 흡착 가능 부위의 증가에 비해 상대적으로 제거되는 아연의 양이 적기 때문으로 보인다(Rao et al., 2008). 투여량 3.125 g/L에서 EMB의 효율이 100%에 도달했고 EMB와 UB의 제거효율의 차이가 16.8%로 나타났다.

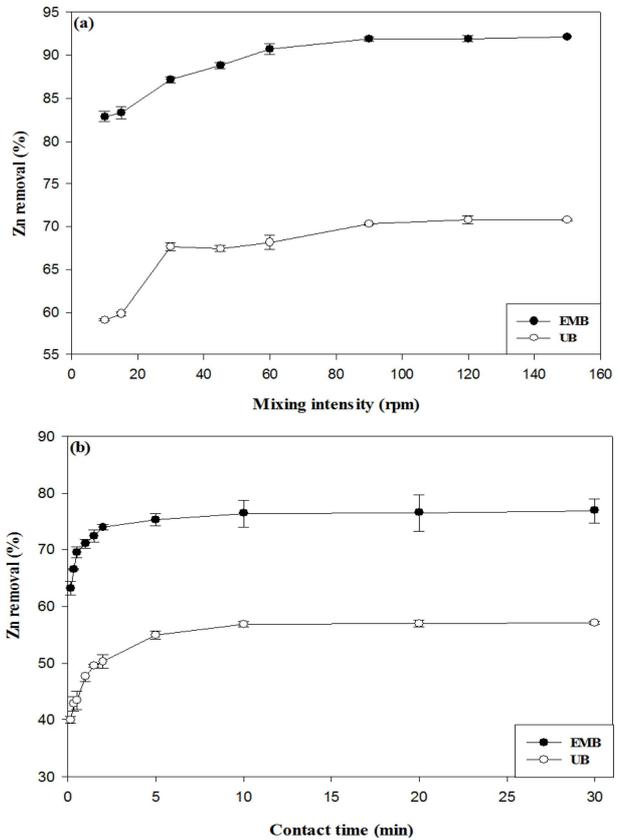
**3.2.2 교반강도와 교반시간**

벤토나이트는 수용액에 들어가면 진흙처럼 뭉쳐지기 때문에 교반강도가 약하고 교반시간이 짧을 때 완전 혼합이 이루어지지 않아 정확한 값을 도출하기가 어려워 교반강도와 시간이 중요하다. 아연 이온의 제거효율(고정인자: 흡착제 1.250 g/L, pH 3.4, 교반시간 15분)은 교반강도(10~150 rpm)에 따라 제거효율을 분석한 결과 두 흡착제 모두 60~90 rpm에서 평형에 도달하였다(Fig. 3). 60 rpm에서는 EMB는 90.1%, UB는 69.0, 90 rpm에서 EMB는 91.6%, UB는 70.2의 제거효율을 보였다.

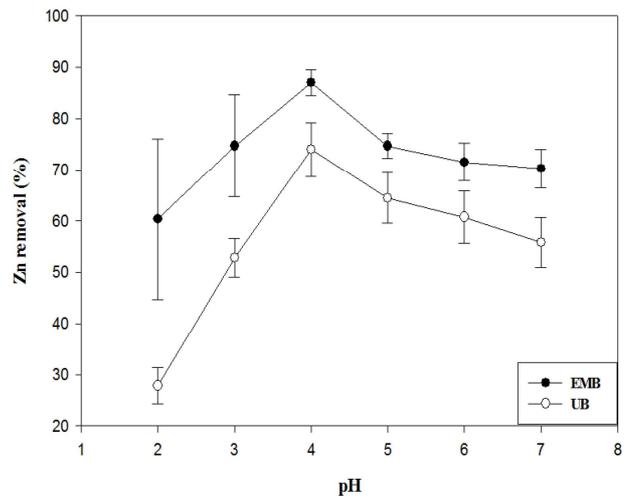
교반시간에 따른 제거효율(고정인자: 흡착제 1.250 g/L, pH 3.4, 교반강도 60 rpm)은 교반시간(0.17~30분)에 따라 아연의 제거율을 측정된 결과 EMB와 UB 모두 10분에서 평형상태에 도달하였다(Fig. 3). 벤토나이트를 사용한 선행 논문에서도 평형상태가 10분 이내에 도달했다(Tohdee et al., 2018). 반응시간이 30분까지 길어지더라도 흡착된 증급속이 더 이상 용출되지 않았다. 교반시간이 10분일 때 제거효율은 EMB 76.4%, UB 56.9이었다.

**3.2.3 pH**

용액 pH는 흡착제의 표면 전하, 이온화, 분화 정도 등에 영향을 미치므로 흡착 연구에서 필수적인 변수이다. pH (2~7)에 따른 아연 제거효율(고정인자: 흡착제 1.875 g/L, 교반강도 60 rpm, 교반시간 15분)은 두 흡착제 모두 pH 4에서 최대효율을 나타냈다(Fig. 4). pH 4에서 제거효율은 EMB는 87.0%, UB는 74.0로 나타났고, pH 4를 전후로 제



**Fig. 3.** Effect of (a) mixing intensity and (b) contact time on zinc ion removal for ethylenediaminetetraacetic acid-modified and unmodified bentonites.



**Fig. 4.** Effect of pH on zinc ion removal for ethylenediaminetetraacetic acid-modified and unmodified bentonites.

거효율이 감소하였다. pH 4 이하에서는 pH가 낮아질수록 EMB와 UB의 제거효율 차는 증가하였고 pH 4 이상에서는 일정하게 나타났다. pH 4 미만의 조건에서는 흡착제 표면의 수소 이온이 아연 이온의 양전하와 교환이 이루어지게 된다(Kaya and Oren, 2005). 이러한 이유로 낮은 pH에서의 제거효율 감소는 높은 농도의 수소 이온에 의한 것이며,

수소 이온과 아연 이온 사이에 경쟁이 발생하게 된다. pH 4 이상에서 흡착률이 감소하는 이유는 명확하지 않지만, 키토산을 사용해 아연을 제거한 논문(Salih and Ghosh, 2018)에서는 pH 6 이상에서, EDTA로 개질한 벤토나이트를 사용해 구리를 제거한 논문(De Castro et al., 2018)에서는 pH 4 이상에서 pH가 증가할수록 흡착률이 감소하는 경향을 확인하였다.

3.2.4 온도

온도에 따른 제거효율(고정인자: 흡착제 1.875 g/L, pH 3.4)은 EMB와 UB 모두 온도가 증가할수록 제거효율도 증가하는 경향을 보이거나(Akpomie et al., 2015; Nathaniel et al., 2011) UB에 비해 EMB의 기울기가 완만하였다(Fig. 5). 이는 EMB가 온도의 영향을 덜 받는다는 것을 보여준다. 온도가 증가하면서 흡착효율이 증가하는 이유는 용액 내 용질의 이동도(mobility)가 증가되어 흡착제 기공표면에 흡착분자(adsorbate molecules)의 확산속도를 향상시킨 결과로 보인다(Nathaniel et al., 2011). 벤토나이트의 물리·화학적 흡착에 대한 열역학적 특성을 보다 구체적으로 확인하기 위하여 Gibbs 자유에너지 변화량( $\Delta G$ , J/mol)을 Van't Hoff 방정식(식 1~3)을 통해 산출할 수 있다(Hwang et al., 2015; Van't Hoff 1884).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \tag{1}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \tag{2}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{3}$$

여기서,  $C_a$ 는 벤토나이트에 흡착된 아연 이온의 양,  $C_e$ 는

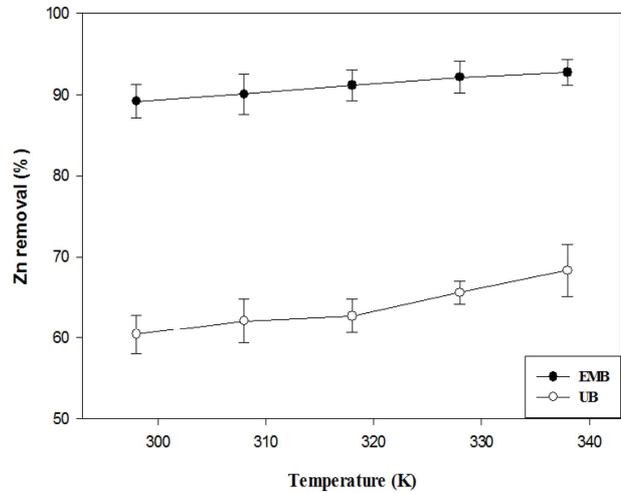


Fig. 5. Effect of temperature on zinc ion removal for ethylenediaminetetraacetic acid-modified and unmodified bentonites.

평형반응에 도달한 후의 합성폐수 내 잔류하고 있는 아연 이온의 양,  $K_c$ 는  $C_a$ 와  $C_e$ 의 비를 의미한다.  $\Delta H$ 는 엔탈피 (J/mol),  $\Delta S$ 는 엔트로피(J/(mol · K)),  $R$ 은 기체상수(8.314 J/(mol · K)),  $T$ 는 절대온도(K)를 의미한다. 식 (1~3)을 통하여 식 (4)를 도출할 수 있다.

$$\log K_c = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \tag{4}$$

식 (1~4)을 이용하여  $\Delta G$ 를 구한 결과 모두 음의 값을 나타내었다(Table 1). 이는 EMB와 UB의 아연 이온 흡착반응이 자발적인 반응으로 진행됨을 의미한다.  $\Delta H$ 의 경우에

Table 1. Equilibrium constants and thermodynamic parameters, in adsorption process for ethylenediaminetetraacetic-modified and unmodified bentonites

Temperature (K)	$C_a^{a)}$	$C_e^{b)}$	$K_c^{c)}$	$\Delta G^{d)}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{e)}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{f)}$ (kJ/mol · K)
Ethylenediaminetetraacetic-modified bentonite						
298	6.693	0.807	8.294	-5.211	9.418	0.049
308	6.758	0.742	9.108	-5.702		
318	6.839	0.661	10.346	-6.193		
328	6.912	0.588	11.755	-6.684		
338	6.957	0.543	12.812	-7.175		
Unmodified bentonite						
298	4.530	2.970	1.525	-0.984	7.022	0.026
308	4.659	2.841	1.640	-1.253		
318	4.703	2.797	1.681	-1.521		
328	4.921	2.579	1.908	-1.790		
338	5.125	2.375	2.158	-2.059		

<sup>a)</sup> $C_a$  : Amount of zinc ions adsorbed on bentonite

<sup>b)</sup> $C_e$  : Amount of zinc ions remaining in the synthetic wastewater after reaching the equilibrium reaction

<sup>c)</sup> $K_c$  : Ratio of  $C_a$  and  $C_e$

<sup>d)</sup> $\Delta G$  : Gibbs free energy

<sup>e)</sup> $\Delta H$  : Enthalpy

<sup>f)</sup> $\Delta S$  : Entropy

는 EMB는 9.418 kJ/mol, UB는 7.022로 양의 값을 나타내어 흡열반응임을 알 수 있다. 또한  $\Delta S$ 의 경우에는 EMB는 0.049 kJ/(mol · K), UB는 0.026로 양의 값을 나타내었다. 이는 흡착과정에서 고체와 용액의 계면에서의 무질서도가 증가하고 피흡착제가 흡착제에 대해 친화성을 가짐을 알 수 있다(Choi et al., 2013; Hwang et al., 2015).

3.3 등온흡착식

흡착제에 흡착된 물질의 양은 흡착질의 양과 성질, 온도의 함수이다. 등온흡착식은 일정한 온도와 부피의 용액 내에서 평형 농도와 흡착제의 단위 질량 당 평형 흡착량의 관계를 나타내는 것이다. 흡착된 물질의 총량은 일정 온도에서 농도의 함수로 결정되고, 이 함수식을 등온흡착식이라고 한다. 등온흡착식은 주어진 양의 흡착질을 흡착제 양을 바꾸어 가며 접촉할 때 얻어진다. 본 연구는 초기농도를 고정하고 흡착제 투여량을 달리하여 제거효율을 측정한 후 데이터를 Langmuir, Freundlich 등온흡착식을 적용하여 EMB의 흡착 성능을 확인하였다.

3.3.1 Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식(식 5)은 일정 온도에서 흡착질과 흡착제가 평형 조건이 이루어졌다고 가정하여 유도한 식으로 단분자층 흡착(single-layer adsorption)이라고 하며 균일한 표면을 가정한다(Bae et al., 2018).

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{5}$$

여기서  $q_e$ 는 평형상태에서 흡착제 단위 g 당 흡착된 흡착질의 양(mg/g),  $Q_0$ 는 Langmuir 흡착량으로 최대 흡착량(mg/g),  $K_L$ 는 흡착에너지에 관한 Langmuir 상수(L/mg),  $C_e$ 는 용액 중의 흡착평형 농도(mg/L)를 나타낸다. 식 (5)를 변형하여 만든 식 (6)으로부터  $Q_0$ 와  $K_L$ 를 결정할 수 있다(Langmuir, 1918; Weber, 1972).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0} C_e + \frac{1}{Q_0 K_L} \tag{6}$$

본 연구를 통하여 얻은 결과(Fig. 2)를 식 (5)에 대입하여 식 (7)을 도출하였다.

$$q_e = \frac{12.547 C_e}{1 + 4.533 C_e} \tag{7}$$

3.3.2 Freundlich 등온흡착식

Freundlich 등온흡착식은 Langmuir 등온흡착식에 흡착열이 표면 덮임 정도에 따라 지수적으로 감소된다는 내용을 도입하여 유도된 식이다(Lee et al., 2017). 다분자층 흡착(multi-layer adsorption)이라고도 하며 흡착량과 농도와의 관계를 식으로 표현하면 식 (8)과 같다(Freundlich, 1906; Freundlich, 1922).

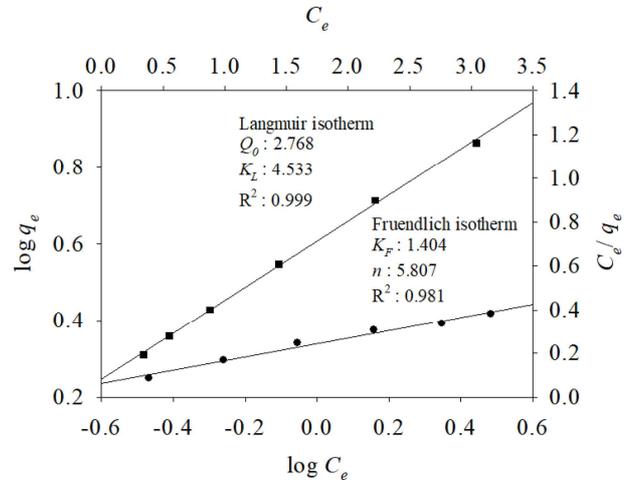


Fig. 6. Langmuir and Freundlich isotherms of zinc ion removal for ethylenediaminetetraacetic acid-modified bentonite.

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

여기서  $K_F$ 와  $n$ 은 Freundlich 상수이며,  $K_F$ 는 흡착제의 흡착능(mg/g)에 대한 척도이고 클수록 흡착능이 좋아진다.  $n$ 은 흡착 동력의 크기를 의미하며 흡착된 분자 사이의 반발력에 관계되는 상수이다.  $n$ 이 1이면 흡착량은 선형적으로 증가하고, 대부분 1보다 크며 1 이하인 물질은 난흡착성을 나타낸다(Na at al., 2011; Treybal, 1981).  $n$ 이 2 이상일 경우에는 흡착이 쉽게 일어나며, 이 값이 아주 크면 입자 표면이 균일함을 의미하여 흡착량이 일정해져서 Langmuir 등온흡착식과 비슷해진다. 이번 실험에서  $n$ 값은 5.807로 흡착이 잘 일어난다는 것을 확인할 수 있다(Fig. 6). 식 (8)의 양변에 log를 취하여 직선의 방정식으로 표현하면 식 (9)와 같이 변형할 수 있다.

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

본 연구를 통하여 얻은 결과값을 식 (8)에 대입하여 식 (10)을 도출하였다.

$$q_e = 1.404 C_e^{\frac{1}{5.807}} \tag{10}$$

본 실험에서는 최대 흡착량은 Langmuir 2.767 mg/g로 나타났다.  $R^2$ 값을 비교해본 결과, Langmuir 등온흡착식(0.999)이 Freundlich 등온흡착식(0.981)보다 높았으며(Fig. 6), 이는 벤토나이트를 사용해 아연을 흡착한 논문과 유사하였다(De Castro et al., 2018; Kaya and Oren, 2005).

3.4 흡착속도

EMB와 UB의 아연 이온 흡착속도를 비교하기 위하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하여 인자들을 비교, 분석하였다(Lee et al., 2017).

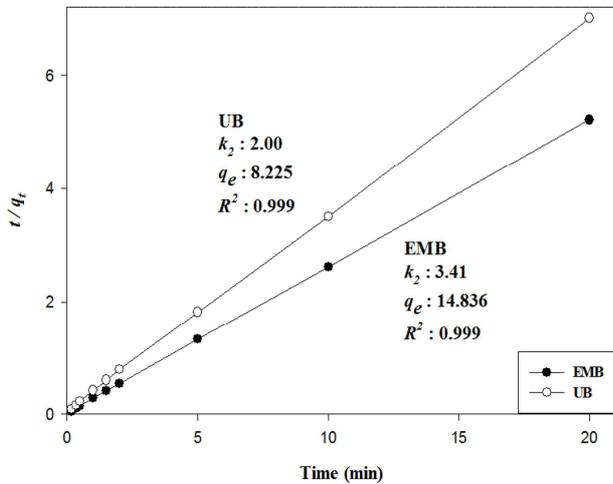


Fig. 7. Pseudo-second order kinetics of zinc ion onto ethylenediaminetetraacetic-modified and unmodified bentonites.

### 3.4.1 유사 1차 속도식

유사 1차 속도 방정식은 Lagergren에 의해 도입되고 Ho와 McKay에 의해 제안된 형태로 나타낸다. 유사 1차 속도식은 식 (11)과 같이 나타낼 수 있다(Ho and McKay, 1999; Simonin, 2016).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

식 (11)을 식 (12)와 같이 적분식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

여기서,  $k_1$ 는 유사 1차 속도상수( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_t$ 는 시간  $t$ 에서의 흡착량( $\text{mg/g}$ )을 나타낸다.  $k_1$ 는 EMB의 경우  $0.169 \text{ min}^{-1}$ , UB의 경우  $0.256$ 의 값을 나타내었으며,  $q_e$ 의 경우 EMB는  $3.850 \text{ mg/g}$ , UB는  $2.858$ 이다.  $R^2$ 의 경우 EMB는  $0.818$ , UB는  $0.868$ 를 나타내었다.

### 3.4.2 유사 2차 속도식

유사 2차 속도식은 Ho와 McKay에 의해 제안된 형태로 식 (13)과 같이 나타낼 수 있다(Ho and McKay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

식 (13)은 식 (14)와 같이 적분식으로 전환할 수 있다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

$k_2$ 는 유사 2차 속도상수( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ )를 나타낸다.  $k_2$ 는 EMB의 경우  $3.41 \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ , UB의 경우  $2.00$  값을 보이고  $q_e$ 는 EMB의 경우  $14.836 \text{ mg/g}$ , UB의 경우  $8.225$ 의 값을 보였다.  $R^2$ 는 두 흡착제 모두  $0.999$  이상으로 나타내었다(Fig. 7).  $R^2$ 의 값이 EMB와 UB 둘 다 유사 1차식 보다

유사 2차식에서 더 높게 나타났으며 이는 두 흡착제가 아연을 제거할 경우 유사 2차식 모델에 더 적합하게 나타났다. 유사 2차 속도식에서 EMB는 UB에 비해  $k^2$ 의 값은 약 1.7배,  $q_e$ 의 값은 약 1.8배 우수하였다. 이는 EMB가 UB보다 우수한 흡착특성을 갖고 있다는 것을 알 수 있다.

## 4. Conclusion

본 실험에서 아연제거효율이 UB에 비하여 EMB 흡착제에서  $20 \sim 30\%$  가량 제거효율이 향상되었으며, 산성에서 차이가 더 컸다. EMB는 UB에 비해 온도의 영향을 적게 받았으며 교반강도는 두 흡착제 모두 중요하게 작용하였다. EMB의 아연 흡착은 모두 자발적이고 흡열반응으로 진행되었으며 Langmuir 흡착형태와 유사 2차 속도식에 더 적합하였다. 본 실험범위를 기준으로 EMB의 아연 제거효율은 투여량  $3.125 \text{ g/L}$ , 교반강도  $90 \text{ rpm}$ , 교반시간  $10 \text{ 분}$ , pH  $4$ , 온도  $338 \text{ K}$ 에서 최적효율을 보였다.

## Acknowledgement

이 논문은 2018년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단(NRF-2018R1D1A07041451) 및 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업인 연구결과임.

## References

- Akpomie, K. G., Dawodu, F. A., and Adebowale, K. O. (2015). Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential, *Alexandria Engineering Journal*, 54, 757-767.
- American Public Health Association (APHA). (2012). *Standard method for the examination of water and wastewater*, 22th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, Washington D, C. USA.
- Aoudj, S., Khelifa, A., Zemmouri, H., Hamadas, I., Yatoui, S., Zabchi, N., and Drouiche, N. (2018). Degradation of EDTA in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -containing wastewater by photo-electrochemical peroxidation, *Chemosphere*, 208, 984-990.
- Bae, W. B., Park, G. R., and Jung, D. Y. (2018). Adsorption characteristics of zinc ion in synthetic wastewater by carbonaceous material prepared from oriental cherry, *Journal of Korea Society of Waste Management*, 35(3), 236-242. [Korean Literature]
- Choi, D. H., Son, H. J., Park, J. S., Moon, C. Y., Ryu, D. C., Jang, S. H., Kwon, K. W., and Kim, H. S. (2013). Adsorption efficiency of coal based GACs and evaluation of economic efficiency, *Journal of Environmental Science International*, 22(2), 205-213.

- De Castro, M. L. F. A., Abad, M. L. B., Sumalinog, D. A. G., Abarca, R. R. M., Paoprasert, P., and de Luna, M. D. G. (2018). Adsorption of methylene blue dye and Cu(II) ions on EDTA-modified bentonite: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Sustainable Environment Research*, 28, 197-205.
- Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-470.
- Freundlich, H. M. F. (1922). *Colloid and capillary chemistry*, E. P. Dutton and Co. New York
- Ho, Y. S. and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hwang, M. J., Hwang, Y. S., and Lee, W. T. (2015). Phosphate adsorption on metal-impregnated activated carbon, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 37(11), 642-648. [Korean Literature]
- Kaya, A., and Oren, A. H. (2005). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 125, 183-189.
- Kim, M. N., Kim, W. G., Lee, S., M., and Yang, J. K. (2009). Removal of Cu(II) with the recycled hydroxylapatite from animal bones, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 735-742. [Korean Literature]
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *Journey of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Lee, S. H., Kim, C. K., Park, J. G., Choi, D. K., and Ahn, J. H. (2017). Comparison of steel slag and activated carbon for phosphate removal from aqueous solution by adsorption, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 39(5), 303-309. [Korean Literature]
- Lee, S. M., Kim, C. W., and Paik, D. H. (2015). Evaluation of phosphorus adsorption characteristic with surface modified activated carbon, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 15(3), 189-197. [Korean Literature]
- Moon, J. H., Kim, T. J., Choi, C. H., and Kim, C. G. (2006). Adsorption characteristics of heavy metals on clay minerals, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 28(7), 704-712. [Korean Literature]
- Na, C. K., Han, M. Y., and Park, H. J. (2011). Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents (1), *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 33(8), 606-616. [Korean Literature]
- Nathaniel, E., Kurniawan, A., Soeteredjo, F. E., and Ismadji, S. (2011). Organo-bentonite for the adsorption of Pb(II) from aqueous solution: Temperature dependent parameters of several adsorption equations, *Desalination and Water Treatment*, 36, 280-288.
- Navarro, V., Yustres, A., Asensio, L., la Morena, G. D., Gonzalez-Arteaga, J., Laurila, T., and Pintado, X. (2017). Modelling of compacted bentonite swelling accounting for salinity effects, *Engineering Geology*, 223, 48-58.
- Nemeth, G., Mlinarik, L., and Torok, A. (2016). Adsorption and chemical precipitation of lead and zinc from contaminated solutions in porous rocks, Possible application in environmental protection, *Journal of African Earth Sciences*, 122, 98-106.
- Rao, M. M., Ramesh, A., Rao, G. P. C., and Seshiah, K. (2006). Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls, *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 123-129.
- Rao, M. M., Rao, G. P. C., Seshiah, K., Choudary, N. V., and Wang, M. C. (2008). Activated carbon from Ceiba pentandra hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions, *Waste Management*, 28(5), 849-858.
- Salih, S. S. and Ghosh, T. K. (2018). Adsorption of Zn(II) ions by chitosan coated diatomaceous earth, *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 602-610.
- Sahin, O., Kaya, M., and Saka, C. (2015). Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue, *Applied Clay Science*, 116-117, 46-53.
- Sen, T. K. and Gomez, D. (2011). Adsorption of zinc from aqueous solution on natural bentonite, *Desalination*, 267, 286-294.
- Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 300(15), 254-263.
- Tahir, S. S. and Rauf, N. (2006). Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, 63(11), 1842-1848.
- Tohdee, K., Kaewsichan, L., and Asadullah. (2018). Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2821-2828.
- Treybal. R. E. (1981). *Mass-Transfer Operations*, 3rd (ed.) McGraw Hill, New York.
- Van der Waals, J. D. (1873). *Over de constituïteit van den gas-en vloeïstoftoestand*, Ph. D. Dissertation, Leiden University, Netherlands.
- Van't Hoff, J. H. (1884). *Etudes de dynamique chimique*, Frederik Muller & Co., Amsterdam.
- Weber, J. W. (1972). *Physicochemical processes for water quality control*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 199-259.