

## 팽창질석에 의한 수용액내의 구리 제거능 평가

## Evaluation of Removal Properties of Cu(II) from Aqueous Solutions by Inflated Vermiculites

송재홍<sup>1)</sup> · 이준기<sup>2)</sup> · 김석구<sup>3)</sup> · 이태윤<sup>†</sup>

Song, Jaehong · Lee, Junki · Kim, Seogku · Lee, Taeyoon

**ABSTRACT** : The main objective of this study was to examine the removal properties of Cu from water by inflated vermiculites. The component of vermiculites was analyzed by XRF and the concentration of Copper ion was measured by UV-VIS. Serial batch Kinetic tests and batch sorption tests were conducted to determine the removal characteristics for Cu in aqueous solutions. The result shows that removal rate,  $K_{obs}$ , of Cu are 0.73, 1.52, and 1.71 for initial pH 3, pH 4, pH 5, respectively, and are 3.19, 1.90, and 0.73 for the initial concentration of  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , respectively. It leads to the conclusion that the removal rates are inversely proportional to the initial Cu concentration and are increased proportionally to the initial pHs. Finally, Sorption data were correlated with both Langmuir and Freundlich isotherms. As a result, Langmuir and Freundlich models were well fitted to batch isotherm data with good values of the determination coefficient. but the determination coefficient value for the Freundlich model fit was slightly higher than that of Langmuir model (0.965 for the Freundlich model and 0.936 for the Langmuir model). Using the Langmuir model, the maximum sorption capacity ( $Q_{max}$ ), Freundlich partition coefficient, and the numerical value of  $n$  were estimated as  $1,250 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $635.1 \text{ L kg}^{-1}$  and 1.69, respectively. These results show that the inflated vermiculites could be used as an excellent adsorbent for copper contained in various types of aqueous solutions.

**Keywords** : Cu, Adsorption, Inflated Vermiculites, Heavy metals

**요 지** : 본 연구는 팽창질석을 사용하여 수용액 상의 구리이온 흡착 제거능을 평가 하고자 하였다. 질석의 화학적 조성분석은 XRF, 구리이온 농도분석은 UV-VIS를 각각 사용하여 이루어졌다. 수용액 상의 구리이온의 제거양상을 살펴보기 위해 batch kinetic test와 batch sorption test가 실시되었고, 그 결과 구리의 제거속도( $K_{obs}$ , 1/hr)는 초기pH 3일때 0.73, pH 4일때 1.52, pH 5일때 1.71였고 초기농도가  $1 \text{ mg L}^{-1}$  일때 3.19, 5일때 1.90, 10일때 0.73으로 초기구리농도와 반비례하고 초기 pH와는 비례하여 증가하는 양상을 보였다. 하지만 초기용액의 농도차이보다 초기pH의 영향이 지배적일 것이라는 예상하에 동일한 농도에 pH만 달리하여 실험해본 결과 역시 예상대로 pH에 따라 제거속도가 크게 차이남을 알 수 있었다. 최종적으로 batch sorption test를 통해 얻은 결과를 각각 Freundlich와 Langmuir 등온흡착식에 대입한 결과 두 식 모두 양호한 fitting 결과를 얻을 수 있었으나 Freundlich 식의 결정계수가 0.965로 Langmuir 식의 결정계수 0.936보다 좀 더 높게 나타나 좀 더 정확한 fitting 결과를 보여주었다. Langmuir 모델로부터 얻은 최대흡착용량( $Q_{max}$ ), Freundlich 모델의 분배계수,  $n$  값은 각각  $1,250 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $635.1 \text{ L kg}^{-1}$ , 1.69였다. 이러한 결과는 팽창질석이 다양한 형태의 수용액 상에 존재하는 구리이온을 효과적으로 제거할 수 있음을 보여준다.

**주요어** : 구리, 흡착, 팽창질석, 중금속

## 1. 서 론

최근 우리나라는 급속한 경제발전으로 인한 산업발달과 도시화를 이룬 반면, 상대적으로 환경오염 방지에 대한 각종 정책적 규제와 투자를 소홀히 한 결과 산업폐수와 생활하수 등에 의한 하천의 수질오염 문제가 날로 심각해지고 있다. 현재 우리나라 4대강과 기타 하천에 유입되고 있는 산업폐수 640만톤이며 그 중 중금속 및 특정유해물질은 포함한 폐수는 하루에 약 200만톤 이상 배출되고 있다(윤영상

등, 2004). 이들 폐수 중에 존재하고 있는 중금속 성분은 토양, 수질, 대기오염을 발생시킬 뿐 아니라 인체에 축적되고 대부분 낮은 농도에서도 인간 및 생태계 동식물에게 치명적인 영향을 미칠 수 있다. 이들 중금속물질은 금속처리산업, 광산폐수, 섬유산업, 매립지, 도금산업, 페인트, 염색공장 등에서 매우 광범위하게 배출된다(Aguado *et al.*, 2009). 구리, 납, 카드뮴 등은 가장 심각한 공해물질로 분류되며, 특히 구리는 구리채광, 제련소, 전기도금, 건설, 교통설비 및 전기산업 등에서 고농도로 배출되고 있고, 이러한 구리성분은 포

1) 정회원, 홍보산업 주식회사 대표이사

2) 정회원, 부경대학교 환경해양대학 환경공학과 대학원

3) 비회원, 대표이사한국건설기술연구원 건설환경연구실 책임연구원

† 정회원, 부경대학교 환경해양대학 환경공학과 조교수(E-mail : badger74w@pknu.ac.kr)

유류 등에 가장 강한 독성을 가진 물질로 밝혀졌으며, 구리를 함유한 스프레이를 작업장 등에서 근로자가 지속적으로 흡입할 시 폐암을 유발시키는 것으로 알려져 있다(Boujelben *et al.*, 2009).

중금속을 제거하기 위한 기술로는 이온교환법, 흡착법, 화학침전법, 산화환원법, 전기분해법, 중화법과 같은 물리화학적 처리방법들이 주로 사용되고 있으며(Aziz *et al.*, 2009), 이들 방법 중 화학침전법과 이온교환수지를 이용한 방법이 가장 널리 이용되고 있다. 하지만 화학침전은 엄격한 규제조건에 대처하기 부적당하고 이온교환수지를 이용하는 방법도 비용이 많이 드는 단점을 가지고 있다(양재규 등, 2008).

이들 방법 중 흡착은 가장 효과적이고 경제적인 방법이다. 통상적으로 활성탄을 이용한 중금속의 흡착제거가 널리 알려져 있지만 개발도상국과 같은 나라에서 고가의 활성탄을 흡착제로 사용하기에는 한계가 있다(Boujelben *et al.*, 2009). 이에 합성제올라이트(채수천 등, 2008), bentonite(문정호 등, 2006), 폐슬러지와 폐굴껍질(전대영 등, 2006), 인산석고 혼합화강토(이용수 등, 2006)와 같은 천연 또는 합성적인 소재를 이용한 저비용 고효율 흡착제를 개발하려는 다방면의 연구들이 진행 되어 왔지만, 아직도 더 많은 연구와 기술개발이 필요한 실정이다.

수용액 내의 중금속이온 성분들은 이온의 농도 및 pH에 따라 다양한 착이온 형태로 존재하게 되고, 흡착효율은 흡착제의 비표면적, 기공부피 및 구조와 용액 pH의 영향을 받으므로(Huang and Blankenship, 1984; Lee *et al.*, 1997), 본 연구에서는 약 800~1,110°C의 고온에서 가열하면 약 6~20배 정도로 팽창하여 다공성 결정형태를 보이는 팽창질석을 흡착제로써 이용 가능한지 여부를 평가하기 위해 팽창질석에 대한 XRF, 비중분석을 통해 기본적 물성을 밝혀내고 다양한 pH와 농도에서 실험실 규모의 구리에 대한 Batch kinetic test와 Batch sorption test를 수행하였다.

## 2. 이론적 배경과 연구범위

점토광물은 높은 양이온 교환능력을 가지고 있고 작은 입자 사이즈에도 불구하고 넓은 비표면적을 가지고 있으며, 풍부한 매장량과 저렴한 가격 때문에 수용액 상에서 중금속 흡착제로 사용이 될 수 있다(Abollino *et al.*, 2008).

특히 질석(Vermiculite)은  $Mg \cdot Fe^{3+} \cdot Al_3(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 의 형태를 가지며, 사면체 규산판과 팔면체 알루미늄판이 2:1로 결합구조로 이루어진 화산기원 점토광물로서, 표층과 내부층위 사이의 이온교환 과정에 의해 120~150meq/100g에 달하는 매우 높은 양이온교환능력을 가지고 있을 뿐만

아니라, 다공성을 가지고 있어 물 흡착용량이 20~30%에 달한다(Malandrino *et al.*, 2006; Panuccio *et al.*, 2009). 그리고 미국지질조사소(USGS)의 자료에 의하면 전세계 질석 매장량은 39백만ton, 잠재량은 18백만ton에 이르며, 가격은 생산지 별로 차이가 있지만 대략 약 150~200\$ ton<sup>-1</sup>, 팽창질석의 경우 약 400\$ ton<sup>-1</sup>이다(USGS, 2006).

이러한 흡착제로써의 적용 가능성에도 불구하고 질석은 대부분 고온에서 팽창시킨 후 흡음성, 경량성, 내화성, 절연성, 단열성, 방부성 및 광택성 등의 성질을 이용해 건설, 농업 등의 분야에서 방음 및 보온재, 내화재, 경량 콘크리트, 동물사료, 비료, 토양 조절제, 응집방지제, 기타 절연물이나 마찰재료 등의 용도로만 이용되고 있다(고상모, 2004; 이재장, 1993).

외국의 경우 최근 질석을 이용하여 유류오염지역의 기름을 처리하기 위한 흡착제로의 사용 가능성(Mysore *et al.*, 2005)과 수중의 중금속을 제거하기 위한 흡착제로써 질석의 제거효율에 관한 연구(Malandrino *et al.* 2006; Stylianou *et al.*, 2007; Abollino *et al.*, 2008; Panuccio *et al.*, 2009) 등이 점차 활발하게 진행 되고 있다. 하지만 현재 국내에서의 질석을 사용한 중금속 흡착에 관한 자료나 선행연구는 아직까지 전무한 실정이고 위에서 언급한 바와 같이 흡착효율은 흡착제의 비표면적, 기공부피 및 구조에 영향을 받으므로 팽창질석이 질석원석에 비해 흡착효율이 높을 것으로 예상되나 아직 외국에서도 팽창질석의 흡착특성에 관한 연구는 보고된 바가 드문 실정이다.

질석은 두 가지 서로 다른 메커니즘에 의해 중금속을 흡착하게 되는데 그 첫 번째는 질석표면에서 금속이온과 영구 음전하 사이의 상호작용에 의한 양이온교환능력에 의해서이고(Outer-sphere complex), 두 번째는 점토입자표면에서 Si-O<sup>-</sup>와 Al-O<sup>-</sup> 그룹에 의한 내부권착물(inner phere complex)의 형성을 통해서이다. 위의 두 가지 메커니즘은 모두 pH의 영향에 좌우되는데 특히 후자의 경우 pH 4이하의 산성일 때는 대부분의 실라놀(Silanol)또는 알루미늄(aluminol) 기능단에 양자(H<sup>+</sup>)가 가해지므로 특히 pH의 영향을 많이 받게 된다(Malandrino *et al.*, 2006).

따라서 팽창질석의 중금속 흡착제로써의 적용 가능성과 pH가 질석의 중금속 흡착에 미치는 영향 등에 관한 연구가 필요하다고 할 수 있다.

## 3. 실험재료 및 방법

### 3.1 실험재료

실험에 사용된 팽창질석은 2008년 8월에 전라도 광주 서구

Table 1. Characterisation of vermiculite

Clay	Chemical composition (%)
SiO <sub>2</sub>	38.19
MgO	25.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.29
K <sub>2</sub> O	4.98
Na <sub>2</sub> O	2.59
TiO <sub>2</sub>	2.47
CaO	1.61
SO <sub>3</sub>	1.42
Total	100
Specific gravity (g cm <sup>-3</sup> )	0.252

서창동에 위치한 삼화질석(주)에서 구입하였으며 생산지는 중국이다. Table 1은 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometry)를 이용하여 얻은 질석의 화학구성성분을 나타내고 있다. 분석은 XRF-1700(Shimadzu, Japan)을 이용하여 이루어졌다. 분석결과 질석은 SiO<sub>2</sub> 38.19%, MgO 25.52%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.92%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.29%로 주요 구성성분은 SiO<sub>2</sub> + MgO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 약 86.92%를 차지하고 있음을 알 수 있다. 또한 시료의 비중을 측정하기 위해 DME-220HE Tuning Fork Density meter(SHINKO DENSHI, Japan)를 사용하였으며 그 결과 팽창질석의 밀도는 0.252g cm<sup>-3</sup>로 통상적 질석원석의 밀도인 2.76g cm<sup>-3</sup>에 비해 약 10배정도 팽창된 것임을 알 수 있다.

중금속 흡착 실험을 위하여 Cu 표준시료 용액(1,000ppm; Kanto Chemical Co. Inc.)을 1~10mg L<sup>-1</sup>로 희석시켜 사용하였으며, 반응 후 각각의 용액의 농도분석은 0.45μm Syringe filter로 필터링 한 후 수질오염공정시험방법의 UV를 사용한 구리분석 방법인 UV-디에틸디티오카르바민산법에 따라 분석하였다. 이 방법은 구리이온이 알카리성에서 디에틸디티오카르바민산나트륨과 반응하여 생성하는 황갈색의 킬레이트 화합물을 초산부틸로 추출하여 440nm파장에서 흡광도를 측정하는 방법으로 정량범위는 0.002~0.03mg이고 표준편차율은 10~2%이다. 또한 pH측정에는 PC510 Bench pH/conductivity meter(EUTECH INSTRUMENTS, Singapore)가 사용되었다.

## 3.2 실험방법

### 3.2.1 Batch Kinetic Tests

Batch sorption test을 실시하기 전에 필요한 반응시간과 흡착현상을 살펴보기 위해 Batch kinetic test를 실시하였다. 2g의 팽창질석과 1mg L<sup>-1</sup>, 5mg L<sup>-1</sup>, 10mg L<sup>-1</sup>의 Cu용액 250mL를 포함한 삼각플라스크를 수평진탕기에 장착한 후

180rpm으로 교반시키고 계획된 시간에 pH와 용액에 남아 있는 구리농도를 측정하였다. 또한 10mg L<sup>-1</sup>의 Cu용액을 대상으로 1N NaOH용액으로 반응전 중금속 용액의 pH를 각각 3, 4, 5로 조정하여 pH가 구리의 sorption kinetic에 미치는 영향과 침전양상에 대해서 연구하였다. 각각의 실험에는 질석을 넣지 않고 구리용액만을 함유한 Control test가 병행되어 실시되었다.

### 3.2.2 Batch Sorption Tests

2g의 팽창질석과 초기농도를 각각 0.1~10mg L<sup>-1</sup>으로 달리한 구리용액 250mL를 포함한 삼각플라스크를 수평진탕기에 장착한 후 180rpm의 속도로 4시간 동안 교반시킨 후 남아있는 구리농도를 측정하였다. 각각의 실험에는 Kinetic test와 마찬가지로 질석을 넣지 않고 구리용액만을 함유한 Control test가 병행되어 실시되었다.

## 3.3 실험결과 해석

### 3.3.1 Batch Kinetic Tests

식 (1)과 같이 구리의 질석표면에서의 흡착을 고려한 first-order decay model(Koppensteiner, 1998)을 이용하여 반응속도상수를 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<sup>-1</sup>),  $C_0$ 는 초기 구리 농도(mg L<sup>-1</sup>),  $K_{obs}$ 는 흡착 또는 침전에 의한 시간에 따른 구리의 시간에 따른 농도감소( $h^{-1}$ )를,  $R$ (무차원)은 구리의 질석표면으로 순간적으로 흡착되는 양을 나타낸다.  $R$ 은 식 (2)와 같이 표현되고,  $m$ 은 질석의 질량(g),  $v$ 는 용액의 부피(mL), 그리고  $K_p$ 는 순간분배계수를 나타낸다. 실험 결과를 위의 모델에 fitting시켜  $K_{obs}(h^{-1})$ 와  $K_p(L kg^{-1})$ 값을 구하였다.

### 3.3.2 Batch Sorption Tests

단일성분의 흡착평형을 나타내는 흡착등온선은 일반적으로 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착모델과 같이 간단한 흡착등온식이 널리 사용되고 있다. 팽창질석의 중금속에 대한 흡착평형특성을 평가하기 위해 흡착 평형 후 얻어진 수 용액의 잔여농도 결과에 각각 Freundlich와 Langmuir 등온흡착모델을 적용시켜 fitting하였다. Freundlich 모델은 식 (3)과 같이 표시된다.

$$C_s = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

여기서  $C_s$ 는 평형조건에서 질석에 흡착된 구리의 흡착량( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $C_e$ 는 평형 용액 농도( $\text{mg L}^{-1}$ )를 나타내고  $K_f$ ( $\text{L kg}^{-1}$ )와  $n$ 은 흡착용량과 흡착강도와 관계있는 Freundlich 흡착상수이다. 식 (3)은 다시 로그를 취하여 식 (4)와 같이 표현할 수 있다.

$$\log C_s = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (4)$$

Langmuir 등온흡착모델은 식 (5)와 같은 형태로 표시된다.

$$C_s = \frac{Q_{\max} K_l C_e}{1 + K_l C_e} \quad (5)$$

여기서  $C_s$ 와  $C_e$ 는 Freundlich 등온흡착모델과 마찬가지로 각각 평형조건에서 질석에 흡착된 구리의 흡착량( $\text{mg kg}^{-1}$ )과 평형 용액 농도( $\text{mg L}^{-1}$ )를 나타내고,  $Q_{\max}$ 는 최대흡착용량( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $K_l$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )은 흡착에너지와 관련된 Langmuir 흡착상수이다. 위의 식 또한 fitting과 Langmuir 흡착상수를 결정하기 용이하도록 식 (6)과 같이 선형 형태로 표현할 수 있다.

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

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 Batch Kinetic Test

#### 4.1.1 반응 시간에 따른 pH의 변화

Fig. 1은 2g의 팽창질석과 초기농도가 각각  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mg L}^{-1}$ 인 Cu용액 250mL를 수평진탕기에서 반응 시킨 후 흡착제의 초기농도에 따른 pH 변화를 측정하여 도시한 그림이다. 그림에서 보이는 바와 같이 반응시간 약 300분 경

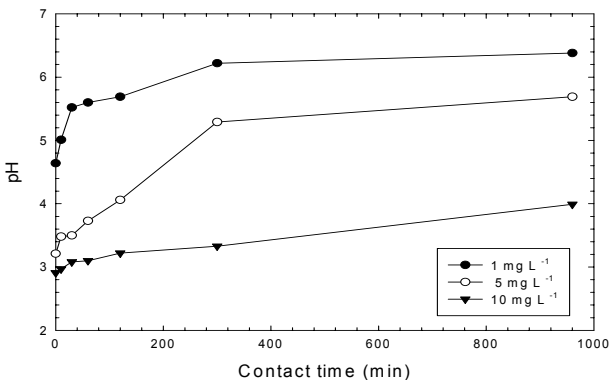


Fig. 1. pH variation of copper solution with contact time.

과 후 pH평형에 도달하였는데, 구리초기농도가  $1 \text{ mg L}^{-1}$ 이었던 용액은 pH6.38,  $5 \text{ mg L}^{-1}$ 은 pH 5.69,  $10 \text{ mg L}^{-1}$ 은 pH 3.99에서 평형을 이루었다. 본 결과로부터 중금속 이온이 함유되어 있는 산성용액에 질석을 투입하면 반응시간에 따라 급격한 pH증가를 보이다가 평형에 도달하는 것을 알 수 있다. 이는 양자흡착으로 해석할 수 있는데 특히 질석의 경우는 낮은 pH용액에 노출되게 되면 양자확산이 일어나고 실라놀(Silanol)또는 알루미늄(aluminol) 기능단에 양성자첨가(protonation)반응이 일어나 이것이 용액의 pH를 상승시키게 된다(Wark *et al.*, 1994).

#### 4.1.2 반응 시간에 따른 농도의 변화

Fig. 2는 2g의 팽창질석과 초기농도가 각각  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mg L}^{-1}$ 인 Cu용액 250mL를 수평진탕기에서 반응 시킨 후 시간에 따른 농도변화를 측정하여 도시한 그림이다. 구리농도는 그림에서와 같이 반응초기에 급격히 감소하다가 점차 평형농도에 도달하는 양상을 나타내었다.

실험결과 초기농도  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg L}^{-1}$ 이었던 용액은 약 300분 후에 약 95%의 제거율을 보였고  $10 \text{ mg L}^{-1}$ 이었던 용액은 약 1,000분 후에 약 92%의 제거율을 보여  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ~ $10 \text{ mg L}^{-1}$  정도의 농도범위에서 구리이온이 효과적으로 제거되었음을 알 수 있다.

위의 결과를 바탕으로 구리의 first-order 제거율 상수와 순간 분배계수를 구하기 위해 first-order decay model(Koppensteiner, 1998)에 fitting 하였고 그 결과를 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3로부터 구리의 제거율이 first order임을 알 수 있다.

그리고 Table 2의 결과와 Fig. 4의 결과를 보면 구리용액농도가 높아질수록  $K_{obs}$ 와  $K_p$ 값이 증가하는 듯한 양상을 띠을 수 있는데 이는 용액의 초기 구리용액의 농도차에 의한 결과이기보다는 실험에 사용된 구리표준용액의 pH가 낮아 이 용액의 주입량에 따라 실험용액의 초기 pH에 차이가 발

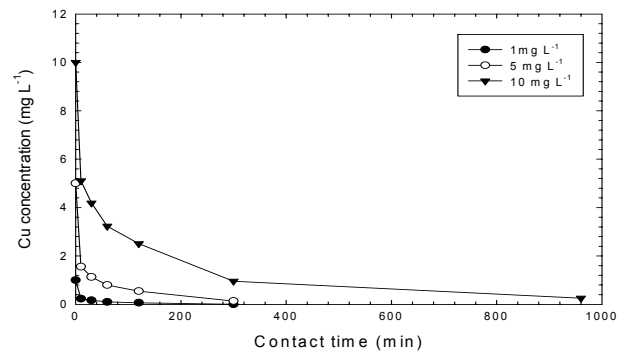


Fig. 2. Results of Batch Kinetic tests at various concentrations.

Table 2. Instantaneous partition coefficients and Rate Constants for Cu Removal Using Vermiculite

Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	K <sub>obs</sub> (h <sup>-1</sup> )	K <sub>p</sub> (L kg <sup>-1</sup> )	Initial pH	Final pH
1	3.194	355.34	4.6	6.4
5	1.899	256.02	3.2	5.7
10	0.730	116.82	2.9	4.0

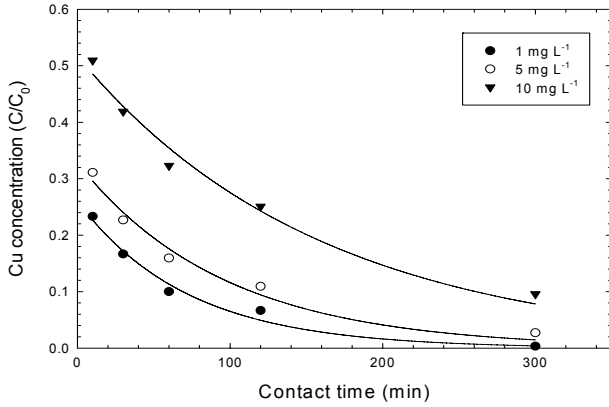


Fig. 3. Cu concentrations and fits of Eq. (1)

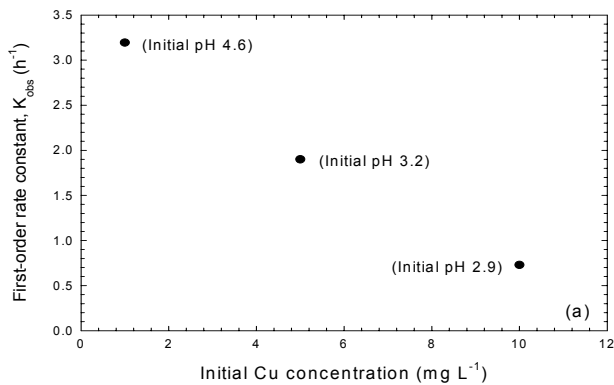
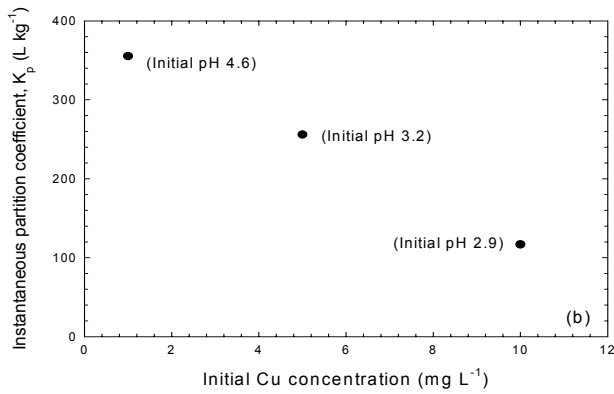
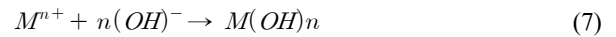


Fig. 4. First-order rate constant (a) and instantaneous partition coefficient (b) as a function of initial Cu concentration.

생해 생긴 것으로 판단된다. 이론적으로 용액의 pH가 낮을 때에는 질석의 흡착메커니즘인 양이온교환능력(Outer-sphere complex)과 Si-O<sup>-</sup>와 Al-O<sup>-</sup> 그룹에 의한 내부권착물(inner sphere complex)의 형성이 저하 되면서 흡착능이 작아지기 때문에 K<sub>obs</sub>와 K<sub>p</sub>값이 작아져 제거율이 떨어지고, 이와 반대로 pH가 높아지면 이온교환능력(Outer-sphere complex)과 Si-O<sup>-</sup>와 Al-O<sup>-</sup> 그룹에 의한 내부권착물(inner sphere complex)의 형성이 활성화 되고, 또한 구리의 경우 pH 5.7 이하에서는 모든 구리이온이 Cu<sup>2+</sup>형태로 존재하나 pH 5.7-6.7 사이에서는 식 (7)과 같은 반응에 의해 Cu(OH)<sub>2(s)</sub>가 생성되어 침전되기 때문에 질석에 의한 흡착과 침전이라는 두 가지 메커니즘에 의해서 구리가 제거되므로 제거효율이 높아지기 때문이다. 하지만 위의 실험에는 농도차이와 pH차이라는 두 개의 변수가 존재하였으므로 위의 이론을 명확히 증명하기 어려우므로 추가로 같은 농도의 구리용액에 초기 pH만 달리하여 추가 실험을 진행하였다.



#### 4.1.3 pH변화가 구리제거에 미치는 영향

위의 실험결과에서 언급한 바와 같이 pH변화라는 변수가 구리제거속도에 미치는 영향을 좀 더 명확히 살펴보기

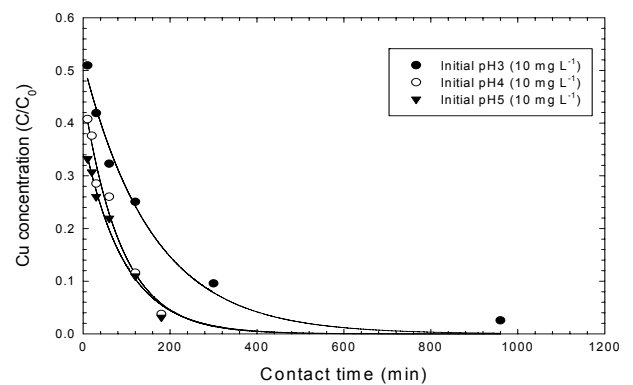


Fig. 5. Cu concentrations at Various Initial pH and fits of Eq. (1).

Table 3. Retardation factors and Rate Constants for Cu Removal Using Vermiculite

Initial pH	K <sub>obs</sub> (h <sup>-1</sup> )	K <sub>p</sub> (L kg <sup>-1</sup> )	Initial pH	Final pH
3	0.730	116.82	2.9	4.0
4	1.516	149.38	4.0	5.9
5	1.705	208.5	5.1	6.4

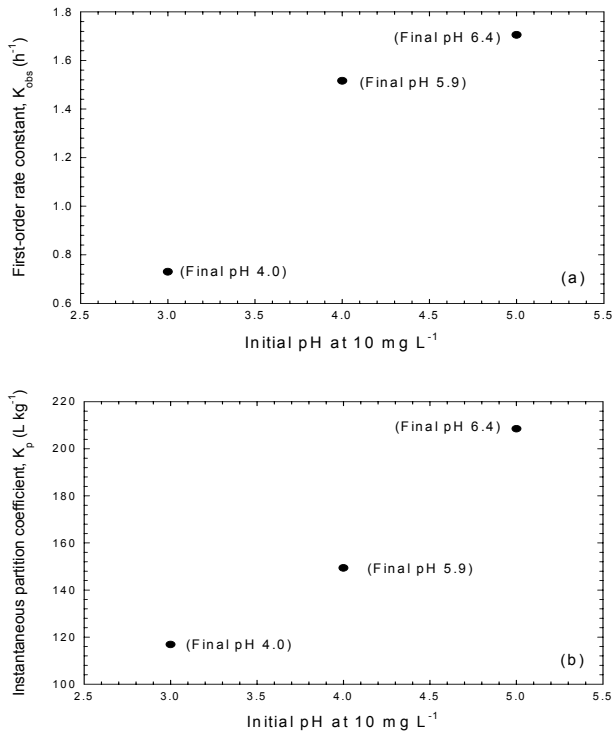


Fig. 6. First-order rate constant (a) and instantaneous partition coefficient (b) as a function of initial solution pH tested at 10 mg L<sup>-1</sup>.

위해 10mg L<sup>-1</sup>로 동일한 농도의 구리용액에 1N NaOH용액으로 반응 전 중금속 용액의 pH를 각각 3, 4, 5로 조정 한 후 동일한 농도일 때 pH가 구리의 sorption kinetic에 미치는 영향과 침전양상에 대해서 실험하였고 그 결과를 Fig. 6과 Table 3에 나타내었다. 실험결과 역시 구리의 제거율이 first order임을 알 수 있었고 예상했던 바와 같이 pH증가와 비례해서 K<sub>obs</sub>와 K<sub>p</sub>값이 급격히 증가 하였다.

#### 4.2 Batch Sorption Test

Batch sorption test로부터 얻어진 결과를 각각 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착모델에 적용 하였고 그 결과는 Fig. 7 과 Table 4에 나타나 있다. 본 연구의 실험값들은 Freundlich 와 Langmuir 모델 모두 상관계수 값이 0.9 이상으로 높은 신뢰도를 보여주고 있으나 Langmuir 모델보다 Freundlich 모델로 더 잘 묘사되었다. K<sub>f</sub>값은 흡착능과 관련된 함수로써 이 값이 클수록 흡착력이 좋고, 1/n값은 입자와 오염물질 간의 흡착강도의 함수로써 작아질수록 흡착에 의한 결합이

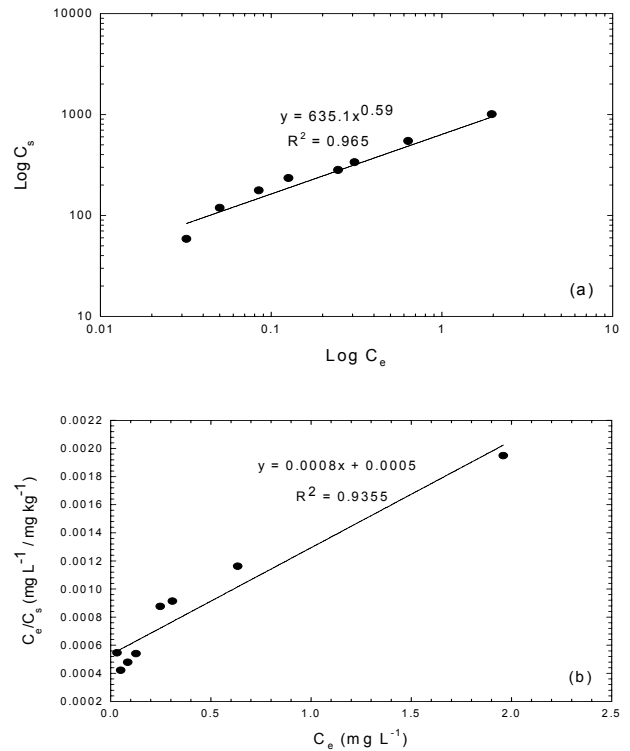


Fig. 7. Sorption isotherms for Cu on inflated vermiculite and model fits using (a) Freundlich model and (b) Langmuir model.

크다. 1/n값이 0.3-0.7 범위에 포함된 경우 흡착이 효과적으로 이루어지며, 2 이상 일 때는 흡착이 어렵다고 알려져 있다(이전식, 1987; Manahan, 1990). 따라서 팽창질석에 의한 구리흡착의 경우 1/n값이 0.59로 흡착제로서 적용이 가능하다고 판단된다.

### 5. 결 론

본 연구에서는 120~150meq/100g에 달하는 매우 높은 양이온교환능력을 가지고 있고 약 800~1,110℃의 고온에서 가열하면 약 6~20배 정도로 팽창하여 아코디언과 같은 다공성 결정형태를 보이는 질석을 흡착제로써 적용 가능성 여부를 평가하기 위해 팽창질석에 대한 XRF, 비중분석을 통해 기본적 물성을 밝혀내고 다양한 pH와 농도에서 실험실 규모의 구리에 대한 Batch kinetic test와 Batch sorption test를 수행하였으며, 얻어진 결론은 다음과 같다.

Table 4. Sorption parameters of Freundlich Model and Langmuir Model

Freundlich Model			Langmuir Model		
K <sub>f</sub> (L kg <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	K <sub>i</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
635.1	0.59	0.965	1,250	1.6	0.936

## 참고 문헌

- (1) XRF분석결과 질석은 SiO<sub>2</sub> 38.19%, MgO 25.52%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.92%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.29%로 주요구성성분은 SiO<sub>2</sub> + MgO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 약 86.92%를 차지하고 있었으며 비중 측정결과 팽창질석의 밀도는 0.252g cm<sup>-3</sup>로 통상적 질석원석의 밀도인 2.76g cm<sup>-3</sup>에 비해 약 10배정도 팽창된 것임을 알 수 있었다.
  - (2) 초기농도가 각각 1mg L<sup>-1</sup>, 5mg L<sup>-1</sup>, 10mg L<sup>-1</sup>인 Cu용액 250mL를 수평진탕기에서 반응 시킨 후 흡착제의 초기농도에 따른 pH 변화를 측정한 결과 반응시간에 따라 급격한 pH증가를 보이다가 평형에 도달하였다. 약 300분 경과 후 pH평형에 도달하였으며, 구리초기농도가 1mg L<sup>-1</sup>이었던 용액은 pH6.38, 5mg L<sup>-1</sup>은 pH5.69, 10mg L<sup>-1</sup>은 pH3.99에서 평형을 이루었으며 이는 실라놀(Silanol) 또는 알루미늄(aluminol) 기능단에 양성자첨가(protonation) 반응이 일어났기 때문으로 판단된다.
  - (3) 초기농도가 각각 1mg L<sup>-1</sup>, 5mg L<sup>-1</sup>, 10mg L<sup>-1</sup>인 Cu용액 250mL를 반응 시킨 후 시간에 따른 농도변화를 측정하였으며 그 결과 구리농도는 반응초기에 급격히 감소하다가 점차 평형농도에 도달하는 양상을 나타 내었다. 초기농도 1mg L<sup>-1</sup>, 5mg L<sup>-1</sup>이었던 용액은 약 300분 후에 약 95%의 제거율을 보였고 10mg L<sup>-1</sup>이었던 용액은 약 1,000분 후에 약 92%의 제거율을 보였다.
  - (4) 위의 결과를 바탕으로 구리의 first-order 제거율 상수와 순간분배계수를 구하기 위해 first-order decay model에 fitting 하였고 그 결과 구리의 제거율이 first order임을 알 수 있었고 구리용액농도가 높아질수록 K<sub>obs</sub>와 R값이 증가하는 듯한 양상을 나타내었는데 이는 용액의 초기농도차에 의한 결과라기 보다 용액의 초기pH의 영향 때문으로 판단되어 동일농도의 용액에 초기용액의 pH를 조정하여 실험해 본 결과 예상했던 바와 같이 pH증가와 비례해서 K<sub>obs</sub>와 R값이 급격히 증가함을 알 수 있었다.
  - (5) Batch sorption test로부터 얻어진 결과를 각각 Freundlich, Langmuir isotherm model에 fitting 하였고 그 결과 본 연구의 실험값들은 Freundlich와 Langmuir 모델 모두 상관관계수 값이 0.9 이상으로 상당한 신뢰도를 보여주고 있고 Langmuir 모델보다 Freundlich 모델로 더 잘 묘사되었다. 팽창질석에 의한 구리흡착의 경우 1/n값이 0.635로 흡착제로서 적용이 가능하다고 판단된다.
1. 고상모 (2004), 전자재료로서의 질석과 진주암의 관계, *한국광물학회지*, Vol. 17, No. 2, pp. 42~47.
  2. 문정호, 김태진, 최충호, 김철규 (2006), 점토광물에 의한 중금속 흡착 특성, *대한환경공학회지*, Vol. 28, No. 7, pp. 704~712.
  3. 양재규, 이남희, 이승목 (2008), pH를 달리하여 제조한 3가철 침착 활성탄에 의한 구리 제거특성 평가, *대한환경공학회지*, Vol. 30, No. 3, pp. 345~351.
  4. 윤영상, 최순범, 원성욱 (2004), 중금속 폐수처리를 위한 기술 개발현황 및 장단점 분석, *DICER TechInfo Part 1*, Vol. 3, No. 7, pp. 68~85.
  5. 이용수, 현재혁 (2006), 인산석고 혼합 화강토의 중금속 흡착 특성, *한국폐기물학회지*, Vol. 23, No. 1, pp. 38~44.
  6. 이재장, 최수룡 (1993), 천원지역산 질석의 특성과 팽창성에 관한 연구, *한국지구시스템공학회 93년도 추계총회지*, pp. 143~146.
  7. 이전식, 이정재, 최정 (1987), 폐수처리제로서의 Zeolite, *한국환경농학회지*, Vol. 6, No. 2, pp. 46.
  8. 전대영, 이정심, 신현무, 오광중 (2006), 폐슬러지와 폐굴껍질의 중금속 흡착특성, *한국환경과학회지*, Vol. 15, No. 11, pp. 1053~1059.
  9. 채수천, 장영남, 배인국, 이성기, 류경원 (2008), Na-A형 제올라이트의 합성 및 중금속에 대한 흡착능, *한국광물학회지*, Vol. 21, No. 1, pp. 37~44.
  10. Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M. and Mentasti, E. (2008), Interaction of Metal Ions with Montmorillonite and Vermiculite, *Applied Clay Science*, Vol. 38, No. 3~4, pp. 227~236.
  11. 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.
  12. Aziz, A., Ouali, M.S., Elandaloussi, E.H., De Menorval, L.C. and Lindheimer, M. (2009), Chemically Modified Olive Stone: A low-cost Sorbent for Heavy Metals and Basic Dyes Removal from Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 163, No. 1, pp. 441~447.
  13. 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.
  14. Huang, C.P. and Blankenship, D.W. (1984), The Removal of Mercury(II) from Dilute Aqueous Solution by Activated Carbon, *Water Research.*, Vol. 18, No. 37, pp. 382~389.
  15. 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.
  16. Lee, M.Y., Park, J.M. and Yang, J.W. (1997), Micro Precipitation of Lead on the Surface of Crab Shell Particles, *Process Biochemistry*, Vol. 32, No. 8, pp. 671~677.
  17. 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.
  18. Manahan, S.E. (1990), *Environmental Chemistry 4th ed.*, Lewis

## 감사의 글

이 연구는 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2009-4110)의 지원으로 수행되었습니다.

Publishers, pp. 146~157.

19. Mysore, D., Viraraghavan, T. and Jin, Y. (2005), Treatment of Oily Waters using Vermiculite, *Water Research*, Vol. 39, No. 12, pp. 2643~2653.
20. Panuccio, M.R., Sorgoná, A., Rizzo, M. and Cacco, G. (2009), Cadmium Adsorption on Vermiculite, Zeolite and Pumice: Batch Experimental Studies, *Journal of Environmental Management*, Vol. 90, No. 1, pp. 364~374.
21. Stylianou, M.A., Inglezakis, V.J., Moustakas, K.G., Malamis, S.P. and Loizidou, M.D. (2007), Removal of Cu(III) in Fixed

Bed and Batch Reactors using Natural Zeolite and Exfoliated Vermiculite as Adsorbents, *Desalination*, Vol. 215, No. 1~3, pp. 133~142.

22. USGS (2006), *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*, pp. 81.1~81.4.
23. Wark, M., Lutz, W., Schulz-Ekloff, G. and Dyer, A. (1994), Quantitative Monitoring of Side Products during High Loading of Zeolites by Heavy Metals, *Zeolites*, Vol. 13, No. 8, pp. 658~670.

(접수일: 2009. 5. 21 심사일: 2009. 6. 23 심사완료일: 2009. 8. 6)