

Hydroxyapatite 첨가 활성탄을 이용한 Cd의 동역학적 흡착과 흡착평형에 관한 연구

Kinetics and Equilibrium Adsorption Studies of Cd Adsorption by the Activated Carbon Containing Hydroxyapatite

안 상 우¹⁾ · 최 재 영²⁾ · 박 재 우[†]

An, Sangwoo · Choi, Jaeyoung · Park, Jaewoo

ABSTRACT : Cadmium (Cd) adsorption by the activated carbon containing hydroxyapatite (HAP) was investigated. Cd adsorption with different HAP mass ranged from 10% to 30%. With more HAP, more Cd was adsorbed. These results suggest that the higher HAP dose causes an increase of the ion exchange potential in HAP sorbent. Kinetics and equilibrium studies were investigated in series of batch adsorption experiments. Langmuir and Freundlich isotherm models were fit to the equilibrium data and Cd adsorption on HAP sorbent were found to follow the Freundlich isotherm model well in the initial adsorbate concentration range. The simple kinetic model, the pseudo first order kinetic model and the pseudo second order kinetic model, were used to investigate the adsorption. The adsorption reaction of Cd followed the pseudo second order kinetic model, and the adsorption pseudo second order kinetic constants (k_2) increased with increasing initial HAP amounts onto activated carbon. Also, intraparticle diffusion model was used to investigate the adsorption mechanism between adsorbate and adsorbent in the aqueous phase. Surface adsorption reaction and intraparticle diffusion occur simultaneously Cd adsorption mechanism from aqueous phase in this study.

Keywords : Activated carbon, Adsorption, Cadmium, Hydroxyapatite, Kinetic and equilibrium studies

요 지 : 본 연구는 hydroxyapatite(HAP) 첨가 활성탄(HAP sorbent)의 카드뮴에 대한 흡착특성을 조사하였다. HAP 첨가량의 변화에 따른 카드뮴의 제거특성은 HAP 첨가량이 증가 할수록 카드뮴의 제거량은 흡착에 의한 영향으로 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 HAP에 의한 이온교환능력의 증가에 의한 것으로 사료된다. 동역학적 흡착과 흡착평형에 관한 연구는 연속적인 회분식 실험을 통하여 조사하였다. 조사된 흡착평형 데이터는 Langmuir와 Freundlich isotherm mode을 사용하여 살펴보았으며, 초기 흡착질의 농도 변화에 따른 HAP 첨가 활성탄의 카드뮴의 흡착은 Freundlich isotherm model에 적합한 것으로 나타났다. Cd의 흡착반응의 동역학적 연구를 위하여 유사 1차 반응속도와 유사 2차 반응속도 모델을 사용하여 Cd 흡착반응의 흡착 메커니즘을 조사하였다. 유사 2차 반응속도를 따르며, 유사 2차 반응속도 상수는 활성탄에 HAP의 첨가량이 증가할수록 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, intraparticle diffusion model을 사용하여 수용액상의 흡착질과 흡착매질과의 흡착 메커니즘을 조사하였다. 수용액상 카드뮴의 흡착 메커니즘은 흡착질과 흡착매질에서 표면흡착반응과 입자내 확산이 동시에 일어나는 것으로 확인되었다.

주요어 : 활성탄, 흡착, 카드뮴, 수산화 인회석, 동역학적 흡착과 흡착평형연구

1. 서 론

흡착매질 중 광범위하게 사용되고 있는 활성탄은 유기오염물질 흡착에 있어서 탁월한 능력을 가지고 있다. 그러나 활성탄의 중금속 흡착능은 유기오염물질 흡착능에 비하여 낮기 때문에(Bahdod et al., 2009) 활성탄의 표면의 개질, 침윤, 혹은 zeolite, 점토광물과 같은 물질과의 혼합 등의 방법을 적용하여 중금속의 흡착능을 증진시키고 있다(Vidic and Siler, 2001; Li et al., 2003; Chingombe et al., 2005; Mohan and Pittman Jr., 2006; Jhal et al., 2008). 활성탄의 표면은

개질 및 침윤 등의 방법을 이용한 화학적 활성화(Chemical activation) 증진은 흡착반응의 활성화 에너지를 낮춰줌으로써 활성탄의 흡착시간의 감소와 흡착효율을 증진시킬 수 있는 것으로 보고되고 있으며, 화학적 활성화를 증진시키는 물질은 phosphate acid, sulphuric acid, zinc chloride와 알칼리 금속으로 알려져 있다(Youssef et al., 2004). 하지만 표면의 개질 및 침윤 등의 방법은 중금속 등의 흡착능을 증진시키나 경제적이지 못하다는 단점을 갖고 있다. 산화광물 중 대표적으로 활용되고 있는 철화합물을 사용하는 경우에는 금속 양이온과 표면의 수산화기에 의한 흡착반응은 pH 변

1) 정희원, 한양대학교 건설환경공학과 대학원 박사과정

2) 정희원, 한국과학기술연구원 강릉분원 선임연구원

† 정희원, 한양대학교 건설환경공학과 교수(E-mail : jaewoopark@hanyang.ac.kr)

화에 따라 흡착용량 및 평형상수가 변화된다. 또한, 중금속의 흡착매질로 활용하는데 한계를 갖고 있어 pH 변화에 따라서 단독 흡착매질 혹은 공침을 통한 중금속 제거 전략을 설정하여야 한다(Nita et al., 2007; 권보연 등, 2008). 그리고 벤토나이트와 제올라이트와 같은 점토광물은 동형치환에 의한 음전화를 갖고 있는 특성으로 이온교환에 의한 중금속 제거가 가능하나, 높은 pH영역에서는 H⁺이온과 이온치환 작용기와의 경쟁적 반응에 의한 중금속 제거효율이 낮아지는 것으로 알려져 있다(감상규 등, 1999; 강한 등, 2008; 권보연 등, 2008). 따라서 활성탄의 중금속 흡착능을 증진시키기 위한 방편으로 경제적이고, pH의 변화에도 안정적인 흡착매질의 개발이 필요하다.

인회석(Apatite)은 인산염 광물 중에서도 가장 흔한 광물 군에 속하며 불소(Fluorapatite)와 수산기(Hydroxyapatite: HAP)를 주성분으로 함유한 이질동상의 육방정계광물을 지칭한다(한국광물학회, 2000). 인회석 중, 환경소재로서 광범위하게 사용되고 있는 HAP(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)는 생물이 이용하는 극소수의 광물 중 하나로써 유기오염물질 및 중금속의 흡착매질, 혹은 Ag⁺이온의 침윤을 통한 살균소재 등의 환경소재로서 연구되고 있다(강전택과 정기호, 2000; 강전택과 정기호, 2001; Corami et al., 2007; 장광규와 신현용, 2007; Elouear et al., 2008; Bahdod et al., 2009). HAP에 의한 중금속의 제거 메커니즘은 주메커니즘인 (1) 이온교환(ion exchange), (2) 표면착물반응(surface complexation), (3) 용해된 HAP에서 용해된 PO₄³⁻와 중금속의 침전반응(precipitation), 그리고 (4) Ca²⁺와 중금속간의 재결정화(recrystallization) 반응으로 알려져 있으며(Xu et al., 1994; Corami et al., 2007), HAP의 뛰어난 중금속 제거능을 이용하여 납, 구리, 아연, 카드뮴 등의 중금속을 제거하기 위한 흡착매질 및 반응매질로서 연구되었다. 또한 HAP의 이온 교환 거동을 강산 영역에서 연구한 결과, HAP는 결정구조가 단단하게 이루어져 pH 2와 같은 강산영역에서도 HAP 입자의 내부까지 침식이 발생하지 않고 Ca²⁺와 중금속의 이온 교환이 가능하여(Valsami-Jones et al., 1998; Bahdod et al., 2009) 산성의 산업폐수 내 중금속의 처리와 산성영역에서 활성탄과 같은 흡착매질의 중금속의 흡착능 증진을 위한 보조재료로서 활용이 가능할 것으로 사료된다. 하지만 HAP를 단독 흡착매질로서 활용한 연구와(Corami et al., 2007; Elouear et al., 2008; Bahdod et al., 2009) 제올라이트와 같은 점토광물을 첨가하여 활성탄의 중금속 흡착능을 증진시키기 위한 연구는(Jhal et al., 2008) 진행되었으나 아직까지 HAP를 활성탄에 적용시켜 중금속 흡착능을 증진시키기 위한 보조재료로 활용한 연구는 진행되지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 활성탄의 중금속 흡착능을 증진시

기기 위한 방편으로 HAP를 활성탄에 적용하여 중금속 흡착을 반응속도와 화학평형 관점에서 연구하였다. 본 연구의 결과를 기초로 중금속 정화를 위한 흡착매질로서 활용 및 적용 가능성을 평가하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 실험재료 및 카드뮴 분석방법

카드뮴 흡착에 사용된 흡착매질인 활성탄과 HAP는 (주)삼천리사의 아자계 활성탄(0.2~0.5mm)과 삼조실업(주)의 HAP(0.03mm)를 사용하였다. HAP 첨가 활성탄은 rotary shaker를 이용하여 24시간 교반하여 제조하였으며, 순수 활성탄과 HAP 첨가 활성탄 모두 dry oven(120±5°C)에서 24시간 건조하여 실험에 사용하였다. 카드뮴은 Cadmium Chloride(CdCl₂; Sigma-Aldrich, U.S.A.)를 사용하였으며 초순수(Milli-Q water)로 1,000mg/L의 stock solution을 제조한 후, 각 흡착 실험 시 농도에 맞게 희석하여 사용하였다.

HAP 첨가 활성탄의 카드뮴 흡착효율을 조사하기 위하여 50mL vial에 1N HCl과 NaOH를 이용하여 pH를 4~8으로 조정된 용액 30mL과 0.1g의 HAP 첨가 활성탄을 첨가하였다. 반응시간 12시간 동안 150rpm으로 교반한 후, 시료를 채취하였으며 Toyo roshi kaisha사의 0.2um syringe filter (ADVANTEC, Japan)를 사용하여 고형분을 제거시켜 여액을 얻은 후 Analytikjena사의 atomic absorption spectrometer (AAS vario 6, Germany)로 분석하였다.

2.2 등온흡착식

수용액상 흡착매질에 따른 카드뮴의 등온흡착 특성을 살펴보기 위하여 Langmuir isotherm과 Freundlich isotherm을 사용하였다. Langmuir isotherm은 식 (1)으로 표현할 수 있다. 여기서, Q 는 흡착제 단위 질량당 흡착된 양(mmol/g), C_e 는 흡착 평형 후의 농도(mmol/L), b 는 흡착강도와 관련된 상수이며, Q_{Max} 는 최대흡착량(mmol/g)을 나타낸다. 이 식으로 C_e/Q 와 C_e 에 대한 직선식으로 표현하면 식 (2)와 같다.

$$Q = \frac{Q_{Max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{Q_{Max} b} + \frac{1}{b} C_e \quad (2)$$

또한, Langmuir isotherm의 b 의 값은 표준상태에서 식 (3)과 같이 Gibbs free energy(ΔG)와 관계가 있다(Jhal et al., 2008). 여기서, R 은 이상기체상수(8.314J/mol·K)이며, T 는

온도(298K)이다. 식 (3)을 통하여 산출된 ΔG 가 음의 값이면 자발적 정반응에 해당하는 것으로 판단할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln(1000b) \quad (3)$$

Freundlich isotherm은 식 (4)으로 표현된다. 여기서, Q 는 흡착제 단위 질량당 흡착된 양(mmol/g), C_e 는 흡착평형 후의 농도(mmol/L), K_f 와 n 은 흡착능력과 강도를 나타내는 상수이다. 식 (4)을 $\log Q$ 에 대한 $\log C_e$ 의 직선식으로 표현하면 식 (5)와 같다.

$$Q = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

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

2.3 흡착반응의 속도론적 해석

HAP의 첨가량을 변화시킨 흡착매질에 대한 카드뮴의 흡착을 속도론적으로 해석하기 위하여 일반적으로 흡착반응에서 사용되는 유사 1차 반응속도식(pseudo first-order kinetic equation)과 유사 2차 반응속도식(pseudo second-order kinetic equation)을 적용하여 흡착특성을 해석하였다(Ho and McKay, 2000).

유사 1차 반응속도는 식 (6)과 같으며, 식 (6)을 적분하고 자연대수를 취하면 식 (7) 및 식 (8)과 같다.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (6)$$

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (8)$$

여기서 Q_e 는 평형상태에서 흡착매질에 흡착된 카드뮴의 양(mmol/g)이다. Q_t 는 시간 t 에서 흡착매질에 흡착된 카드뮴의 양(mmol/g)이며, k_1 은 1차 속도상수(min^{-1})이다. 식 (7)을 이용하여 k_1 과 Q_e 는 t 와 $\ln(Q_e - Q_t)$ 의 직선 회귀식의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있으나, 본 연구에서는 SigmaPlot(ver. 9, SPSS Inc., U.S.A.)의 최대 증가량을 산출하는 경험적 모델인 Chapman-Richards 모델(Richard, 1959)인 식 (9)을 이용하여 k_1 과 Q_e 를 도출하였다. 식 (9)에서 a 는 최대 증가량이며 b 는 변화율이다.

$$y = a(1 - e^{-bx}) \quad (9)$$

또한, 유사 2차 반응속도식은 식 (10)과 같이 표현되며, 식 (10)을 적분하면 식 (11)과 같다. 식 (11)을 재정리하면 식 (12)와 같으며, 여기서 k_2 는 2차 속도상수(g/mmol/min)이

다. t 와 t/Q_t 의 관계를 직선 회귀식으로 나타낼 수 있으며 직선의 기울기는 $1/Q_e$, 절편은 $1/k_2 Q_e^2$ 이다. 직선의 기울기와 절편으로부터 유사 2차 속도상수와 Q_e 를 구하였다.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (10)$$

$$Q_t = \frac{t}{1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e} \quad (11)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (12)$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 카드뮴 흡착특성

pH 변화에 따른 카드뮴 제거특성을 살펴보기 위하여 초기 0~30%로 조절된 HAP 첨가 활성탄 0.1g에 카드뮴 stock solution을 이용하여 pH 4, pH 6, 그리고 pH 8로 조정된 카드뮴 50mg/L(0.44mmol/L) 용액 30mL를 50mL vial에 주입하였다. 흡착시간 12시간 후, pH 4에서 pH 6으로 증가할 경우에 HAP의 첨가량이 30%의 흡착매질에 의한 카드뮴의 흡착율은 77.3%에서 97.9%로 카드뮴의 흡착율도 상승하는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 1). 하지만 pH 4인 조건에서 HAP가 첨가되지 않은 순수 활성탄의 경우 흡착율이 30.9%로 HAP 첨가량이 10%, 20%, 30%로 증가하였을 때의 흡착율인 47.6%, 69.0%와 77.3%로 나타나 HAP의 첨가량이 증가할수록 산성의 pH영역에서도 안정적인 카드뮴의 흡착이 이뤄지는 것으로 확인되었다. 이는 활성탄의 cation- π interaction 혹은 π - π interaction(Takahashi et al., 2002; Sato et al., 2007)에 의한 카드뮴의 흡착능과 더불어 HAP의 이온교환능력이 상호 작용되어 HAP가 첨가된 활성탄에서 카드뮴의 제거효율이

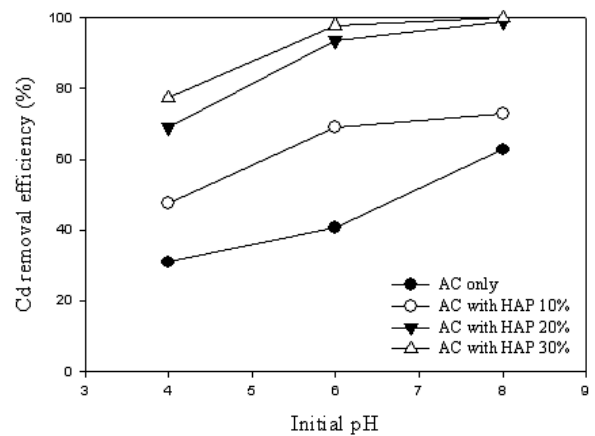


Fig. 1. Effect of initial pH and initial HAP amounts for Cd removal by various adsorbents at 25°C

증가하는 것으로 사료된다.

3.2 흡착반응의 반응속도 추정

HAP첨가량에 따른 카드뮴의 흡착반응의 반응속도를 추정하기 위하여 카드뮴 50mg/L(0.44mmol/L) 용액을 pH 6.0으로 조정된 용액 30mL와 HAP 첨가 활성탄 0.1g을 50mL vial에 첨가하였다. 흡착매질로써 활성탄만 주입하였을 때, 카드뮴의 흡착은 약 4시간부터 평형 상태에 도달하는 것으로 나타났으나, HAP가 첨가된 활성탄의 경우 HAP의 첨가량의 차이는 있지만 약 1시간 이후부터 평형 상태에 도달하는 것으로 조사되었다(Fig. 2).

HAP첨가량에 따른 카드뮴의 흡착반응을 동역학적으로 해석하기 위하여 유사 1차 반응속도식인 식 (7)과 유사 2차 반응속도식인 식 (12)를 적용하여 흡착 특성을 조사하였다. HAP 첨가량 변화에 따른 카드뮴 흡착실험의 데이터를 유사 1차 속도식을 적용하여 k_1 과 Q_e 를 산출한 결과, 활성탄에 HAP의 첨가량이 증가하면 k_1 이 0.043min^{-1} 에서 0.120min^{-1}

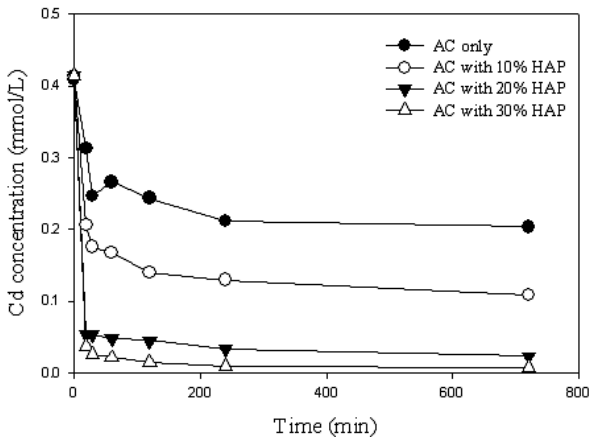


Fig. 2. Time profiles of Cd removal by activated carbon and activated carbon containing HAP materials at 25°C

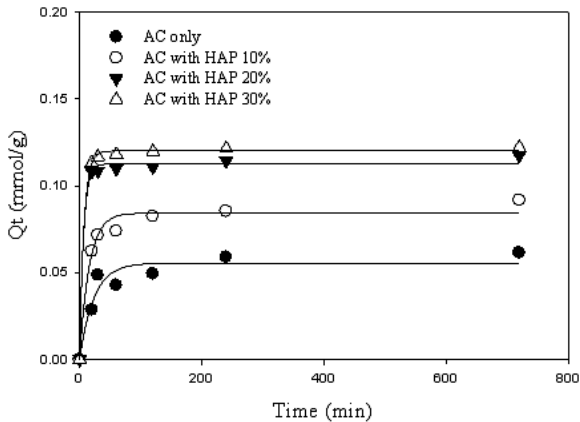


Fig. 3. First-order Kinetics of Cd removal by various adsorbent at 25°C

로 흡착 반응속도가 증가하였다. 또한, Q_e 는 활성탄만 주입하였을 경우 0.056mmol/g 에서 0.139mmol/g 으로 카드뮴의 평형 흡착량도 증가하였다(Fig. 3과 Table 1).

또한, 유사 2차 반응속도식을 실험 데이터에 적용하여 k_2 와 Q_e 를 계산하여 산출한, 유사 1차 반응속도식과 비교하였으며, 유사 2차 반응속도에 상관계수가 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 즉, HAP 첨가 활성탄의 경우 카드뮴의 흡착반응은 유사 2차 반응속도식에 더 잘 따르는 것으로 판별할 수 있었으며, 실제 평형 흡착량을 비교하여도 유사 1차 반응속도식으로 산출된 평형 흡착량 보다 오차율이 적은 것으로 확인되었다(Fig. 4와 Table 2). 활성탄의 Q_e 는 0.063mmol/g 으로 조사되었으며, HAP의 첨가량이 10%에서 30%로 증가되었을 때의

Table 1. Experimental first-order kinetic parameters for Cd adsorption

Adsorbent	Q_e^* (mmol/g)	First-order kinetics parameters		
		Q_e (mmol/g)	k_1 (min^{-1})	R^2
AC	0.061	0.056	0.043	0.912
AC-AP10%	0.091	0.084	0.063	0.977
AC-AP20%	0.117	0.152	0.113	0.996
AC-AP30%	0.122	0.139	0.120	0.999

Q_e^* = experimental value, Q_e = calculatedvalue

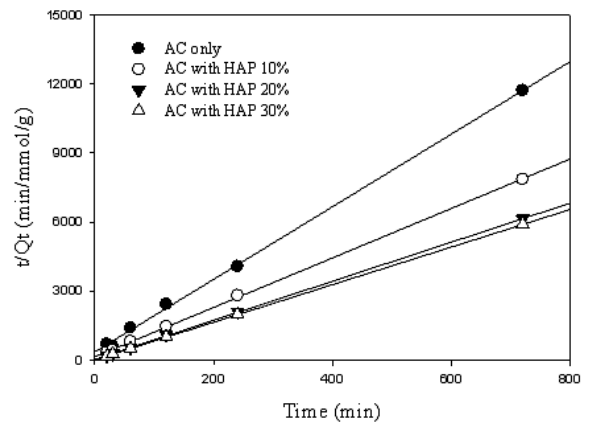


Fig. 4. Second-order Kinetics of Cd removal by various adsorbent at 25°C

Table 2. Experimental second-order kinetic parameters for Cd adsorption

Adsorbent	Q_e^* (mmol/g)	Second-order kinetics parameters		
		Q_e (mmol/g)	k_2 ($\text{g}/\text{mmol}/\text{min}$)	R^2
AC	0.061	0.063	0.690	1.000
AC-AP10%	0.091	0.093	0.782	1.000
AC-AP20%	0.117	0.118	1.896	1.000
AC-AP30%	0.122	0.122	4.135	1.000

Q_e^* = experimental value, Q_e = calculatedvalue

HAP 첨가 활성탄에 흡착된 카드뮴의 Q_e 는 0.093mmol/g, 0.118mmol/g과 0.122mmol/g으로 순수한 활성탄을 흡착매질로 사용하였을 때 보다 카드뮴의 흡착량은 약 47%, 87%, 그리고 93%로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, HAP 30%를 첨가한 활성탄의 k_2 는 순수한 활성탄에 비하여 7배 이상 상승하여 보다 빠른 시간 안에 카드뮴과 흡착매질 간에 흡착평형을 이루는 것을 관찰할 수 있었다.

흡착매질과 흡착질의 흡착의 관계를 살펴보기 위하여 intraparticle diffusion model을 적용하였다. 흡착매질에 의한 용액으로부터 용질의 흡착과 관련하여 세 가지 연속적 물질전달 단계가 있는 것으로 알려져 있으며, 세 가지 단계는 (1) 막 분산(film diffusion), (2) 입자내 또는 공극확산(intraparticle or pore diffusion), 마지막으로 (3) 내부 위치로의 수착(sorption into interior sites)이다. 이 중 마지막 단계의 반응은 매우 빠르게 일어나기 때문에 흡착비율을 조절하는 주요단계는 입자내 확산 단계로 알려져 있다. 흡착속도에 관한 데이터를 이용하여 입자내 확산을 Allen et al.(1989)이 제시한, intraparticle diffusion model은 식 (13)과 같다. 여기서 k_{ip} 는 입자내 확산의 속도상수이며, C는 절편이다. 식 (13)에 따라서 흡착 메커니즘이 입자내 확산과정을 따를 때, t의 제곱근(SQRT; $t^{1/2}$)에 대한 Q_t 는 선형관계가 된다.

$$Q_t = k_{ip}t^{0.5} + C \quad (13)$$

여기서 k_{ip} 는 입자내 확산의 속도상수이며, C는 절편이다. 식 (13)에 따라서 흡착 메커니즘이 입자내 확산과정을 따를 때, t의 제곱근(SQRT; $t^{1/2}$)에 대한 Q_t 는 선형관계가 된다.

Intraparticle diffusion model을 적용하였을 때, 반응시간 20min(SQRT 4.47min)까지는 흡착매질에 카드뮴은 입자내 확산에 의하여 흡착이 이뤄지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 반응시간 20min 이후부터 순수 활성탄과 HAP 첨가

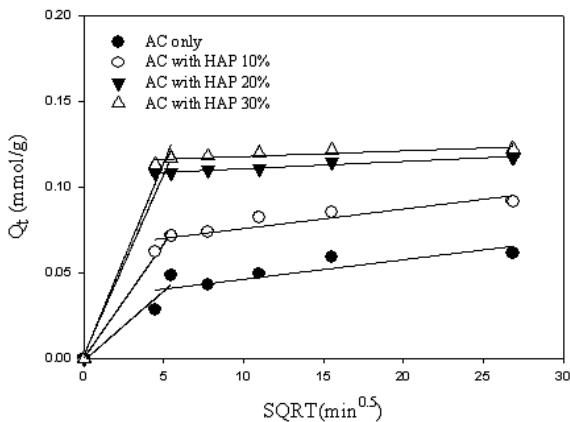


Fig. 5. Intraparticle diffusion model plot for Cd adsorption on various adsorbent at 25°C

활성탄의 흡착 메커니즘은 실질적인 흡착과정에서 표면 흡착과 입자내의 분산이 복합적으로 일어나는 것으로 판단할 수 있었다(Fig. 5). 반응시간 20min 이전의 데이터로 도출된 k_{ip} 는 HAP의 첨가량이 증가할수록 k_{ip} 도 증가하여 흡착매질의 카드뮴의 흡착비율 및 흡착속도가 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 반응시간 20min 이후에는 순수 활성탄의 k_{ip} 가 가장 높은 값을 나타내었으며, 이는 HAP가 첨가된 활성탄에 비하여 오랜 반응시간 동안 입자내의 분산이 이뤄지는 것으로 사료된다(Table 3).

3.3 카드뮴 흡착 평형특성

흡착매질별 카드뮴의 등온 흡착평형을 살펴보기 위하여 식 (11)과 식 (12)를 이용하여 Langmuir isotherm과 Freundlich isotherm을 이용하였다(Fig. 6). Langmuir isotherm은 흡착의 결합력은 단분자층이 두께에 제한을 받는다는 가정 하에 성립하는 모델로서, 일반적으로 Langmuir isotherm에 적합한

Table 3. Experimental intraparticle diffusion parameters for Cd adsorption

Time	Adsorbent	Intraparticle diffusion parameters	
		k_{ip} (mmol/g/min ^{0.5})	R ²
before SQRT 4.47	AC	0.0081	0.939
	AC-AP10%	0.0133	0.997
	AC-AP20%	0.0211	0.971
	AC-AP30%	0.0225	0.979
after SQRT 4.47	AC	0.0011	0.648
	AC-AP10%	0.0011	0.813
	AC-AP20%	0.0004	0.865
	AC-AP30%	0.0003	0.706

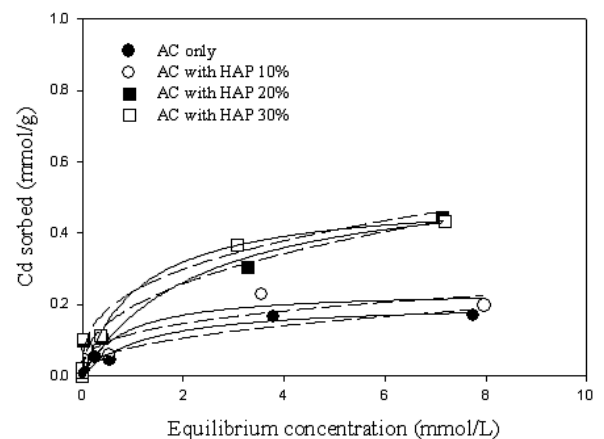


Fig. 6. Langmuir and Freundlich isotherm for Cadmium sorption by activated carbon and activated carbon containing HAP materials (solid line:Langmuir isotherm, desh line:Freundlich isotherm)

Table 4. Langmuir and Freundlich parameters for Cadmium sorption by activated carbon and activated carbon containing HAP materials

HAP	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm		
	Q_{Max}	b	R^2	ΔG	K_f	n	R^2
0%	0.21	0.79	0.97	-16.54	0.08	2.43	0.95
10%	0.24	1.21	0.90	-17.59	0.12	3.23	0.89
20%	0.57	0.43	0.94	-15.00	0.19	2.45	0.97
30%	0.50	0.86	0.94	-16.75	0.23	2.94	0.96

흡착반응은 단분자층에 의한 흡착반응으로 알려져 있다. 반면 Freundlich isotherm의 경우 단분자층에 의한 흡착반응이 아닌 흡착매질과 흡착질의 선택적 흡착반응을 평가할 때 사용된다. HAP의 첨가량(w %)과 초기 카드뮴 주입량에 따른 흡착 평형특성을 살펴보기 위하여 pH 6의 조건에서 카드뮴의 농도를 5mg/L(0.04mmol/L), 10mg/L(0.08mmol/L), 50mg/L(0.4mmol/L), 100mg/L(0.8mmol/L), 500mg/L(4mmol/L), 그리고 1,000mg/L(8mmol/L) 용액 30mL와 흡착매질 0.1g을 50mL vial에 주입하였으며 반응시간 12시간 이후, 0.2um syringe filter를 사용하여 고형분을 제거한 후, 용액에 잔류하고 있는 카드뮴의 농도를 측정하여 평형농도 및 흡착량을 구하였다. HAP의 첨가량이 높아질수록 Langmuir isotherm보다는 Freundlich isotherm에 가까운 특성을 보였다. 즉, HAP의 첨가량이 증가할수록 활성탄에 의한 cation- π interaction 혹은 π - π interaction에 의한 카드뮴의 제거 보다는 HAP의 이온교환에 의한 카드뮴의 제거가 흡착매질에서 동시에 작용하기 때문에 Freundlich isotherm이 우세한 것으로 판단된다 (Table 4).

일반적으로 Freundlich isotherm에서 $1/n$ 값이 0.3~0.7 정도일 때 흡착이 오래 지속되어 흡착반응이 안정성이 큰 것으로 알려져 있다(Carter et al., 1992; 백미화 등, 2009). 표 2에서 n의 값은 2.427~3.234로 $1/n$ 값은 0.309~0.412로 0.3 이상의 값을 갖는 것으로 확인되었다. 또한 Langmuir isotherm에 의해 산출된 활성탄의 카드뮴의 최대 흡착량은 0.21mmol/g이었으며 30%의 HAP를 첨가하였을 경우 카드뮴의 최대 흡착량은 0.50mmol/g로 최대 흡착량은 약 2배 이상 높은 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 활성탄의 중금속 흡착능을 증진시키기 위한 방안으로 HAP를 활성탄에 첨가한 HAP 첨가 활성탄을 제조하였다. 제조한 HAP 첨가 활성탄의 카드뮴 흡착특성의 파악과 HAP 첨가량의 변화에 따른 카드뮴의 흡착특성을

살펴보기 위한 기초연구로써 등온흡착 특성과 흡착반응의 반응속도를 추정하였다.

HAP의 첨가량이 증가할수록 높은 pH영역에서도 안정적인 카드뮴의 흡착이 이뤄지는 것으로 확인할 수 있었으며, 강산 영역에서도 흡착매질에 안정적인 카드뮴의 흡착이 가능할 것으로 사료된다. 카드뮴 초기 주입 농도변화에 따른 흡착 평형 데이터를 등온흡착식에 적용한 결과 HAP의 첨가량이 증가하면 Freundlich isotherm을 잘 따르는 것을 알 수 있었다. 또한, 흡착반응의 반응속도를 추정하기 위하여 유사 1차 반응속도식과 유사 2차 반응속도식을 적용하여 산출한 결과 유사 2차 반응속도식에 의해 이론적으로 구한 평형 흡착량이 실험 데이터와 거의 일치하는 것으로 관찰되었으며, 본 흡착반응은 유사 2차 반응속도로 진행됨을 알 수 있었다. 또한, intraparticle diffusion model을 이용하여 흡착 메커니즘을 살펴본 결과, HAP 첨가 활성탄의 흡착 메커니즘은 실질적인 흡착과정에서 표면 흡착과 입자내의 분산이 복합적으로 일어나는 것으로 판단할 수 있었다.

본 연구를 통하여 활성탄에 HAP를 첨가하였을 경우, 활성탄의 cation- π interaction 혹은 π - π interaction에 의한 카드뮴의 흡착과 더불어 HAP의 이온교환능력이 카드뮴 흡착에 상호작용하여 보다 높은 카드뮴 제거효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 기초실험 결과를 바탕으로 컬럼실험을 진행할 예정이며, 산성폐수 내 중금속 정화를 위한 흡착매질로써 활용 및 적용 가능성과 기초 설계인자를 도출할 예정이다.

참 고 문 헌

1. 감상규, 김덕수, 이민규 (1999), 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 2가 중금속 이온 제거능의 비교 검토, *한국환경과학회지*, Vol. 8, No. 3, pp. 399~409.
2. 강전택, 정기호 (2000), Apatite를 이용한 중금속 제거, *한국환경과학회지*, Vol. 9, No. 4, pp. 325~330.
3. 강전택, 정기호 (2001), 구조개질 Apatite의 항균효과, *한국환경과학회지*, Vol. 10, No. 6, pp. 387~391.
4. 강한, 박성민, 장윤득, 김정진 (2008), 제올라이트와 벤토나이트를 이용한 중금속 흡착특성, *한국광물학회지*, Vol. 21, No. 1, pp. 45~56.
5. 권보연, 최명찬, 임정현, 장민, 신연식, 김지형 (2008), 탄광배수슬러지를 이용한 산성광산배수 중의 Cu(II)흡착: 흡착평형 및 흡착속도 모델링, *한국폐기물학회지*, Vol. 25, No. 8, pp. 709~715.
6. 백미화, 최영진, 김영지, 김동수 (2009), 활성탄에 의한 말라카이트 그린 흡착 특성에 관한 기초연구, *한국물환경학회지*, Vol. 25, No. 3, pp. 459~463.
7. 장광규, 신현용 (2007), 공침법을 이용한 은-수산화아파타이트 항균소재의 제조, *한국화학공학회지*, Vol. 45, No. 5, pp.

473~478.

8. 한국광물학회 (2000), 산업광물상식: 인회석(Apatite), *한국광물학회지*, Vol. 13, No. 2, pp. 76~77.
9. Allen, S. J., McKay, G. and Khader, K. Y. H. (1989), Intra-particle Diffusion of Basic Dye during Adsorption onto Sphagnum Peat, *Environmental Pollution*, Vol. 56, No. 1, pp. 39~50.
10. Bahdod, A., El Asri, S., Saoiabi, A., Coradin, T. and Laghzizil, A. (2009), Adsorption of Phenol from an Aqueous Solution by Selected Apatite Adsorbents: Kinetic Process and Impact of the Surface Properties, *Water research*, Vol. 43, pp. 313~318.
11. Cartner, M. C., Weber, W. J. and Olmstead, K. P. (1992), Effects of Background Dissolved Organic Matter on TCE Adsorption by GAC, *Journal American Water Works Association*, pp. 81~91.
12. Chingombe, P., Saha, B. and Wakeman, R. J. (2005), Surface Modification and Characterization of a Coal-Based Activated Carbon, *Carbon*, Vol. 43, No. 15, pp. 3132~3143.
13. Corami, A., Mignardi, S. and Ferrini, V. (2007), Copper and Zinc Decontamination from Single- and Binary-Metal Solutions using Hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146, pp. 164~170.
14. Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jamoussi, F. and Montiel, A. (2008), Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions by Activated Phosphate Rock, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 156, pp. 412~420.
15. Ho, Y. and McKay, G. (2000), The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Peat Moss, *Water Research*, Vol. 34, pp. 735~742.
16. Jhal, V. K., Matsuda M. and Miyake, M. (2008), Sorption Properties of the Activated Carbon-Zeolite Composite Prepared from Coal Fly Ash for Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 160, pp. 148~153.
17. Li, Y. H., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C. and Wu, D. (2003), Adsorption of Cadmium(II) from Aqueous Solution by Surface Oxidized Carbon Nanotube, *Carbon*, Vol. 41, pp. 1057~1062.
18. Morhan, D. and Pittman Jr., C. U. (2006), Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri-and Hexavalent Chromium from Water, *Journal of Hazardous Materials*, B137, pp. 762~811.
19. Nita, S., Lee, Y. J., Huifang, X., Mark, C. and Grillard, J. F. (2007), Role of Fe(II) and Phosphate in Arsenic Uptake by Coprecipitation, *Grochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 71, pp. 3193~3210.
20. Richard, F.J. (1959), A Flexible Growth Function for Empirical use, *Journal of Experimental Botany*, Vol. 10, pp. 290~300.
21. Sato, S., Yoshihara, K., Moriyama, K., Machida, M. and Tatsumoto, H. (2007), Influence of Activated Carbon Surface Acidity on Adsorption of Heavy Metal Ions and Aromatics from Aqueous Solution, *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 8554~8555.
22. Takahashi, A., Yang, F. H. and Yang, R. T. (2002), New Sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, No. 10, pp. 2487~2136.
23. Valsami-Jones, E., Ragnarsdottir, K. V., Putnis, A., Bosbach, D., Kemp, A. J. and Cressey, G. (1998), The Dissolution of Apatite in the Presence of Aqueous Metal Cations at pH 2-7, *Chemical Geology*, Vol. 151, pp. 215~233.
24. Vidic, R. D. and Siler, D. P. (2001), Vapor-phase Elemental Mercury Adsorption by Activated Carbon Impregnated with Chloride and Chelating Agents, *Carbon*, Vol. 39, No. 1, pp. 3~14.
25. Xu, Y., Schwartz, F. W. and Trania, S. J. (1994), Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on Hydroxyapatite Surfaces, *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, pp. 1472~1780.
26. Youssef, A. M., El-Nabarawy, Th. and Samra, S. E. (2004), Sorption Properties of Chemically-activated Carbons 1. Sorption of Cadmium(II) Ions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering*, Vol. 235, pp. 153~162.

(접수일: 2009. 9. 2 심사일: 2009. 10. 6 심사완료일: 2009. 11. 13)