Journal of Korean Society of Water and Wastewater
Vol.26, No.2, pp.275-283, April, 2012

상하수도학회지, 논문
26권, 2호, pp.275-283, 4월, 2012

MCM-41 및 팽창흑연의 중금속 흡착특성

Adsorption property of heavy metals onto MCM-41 and expanded graphite

이명은[1] · 이채영[2] · 강석태[3] · 김상현[4] · 조윤철[5] · 김수홍[6] · 정재우[1*]

Myoung-Eun Lee[1] · Chae-Young Lee[2] · Seok-Tae Kang[3] · Sang-Hyoun Kim[4] · Yun-chul Cho[5] · Soo-Hong Kim[6] · Jae-Woo Chung[1*]

1 경남과학기술대학교 환경공학과 2 수원대학교 토목공학과 3 경희대학교 토목공학과 4 대구대학교 환경공학과
5 대전대학교 환경공학과 6 SGR 테크

(2012년 1월 3일 접수; 2012년 3월 5일 1차수정; 2012년 4월 13일 2차수정; 2012년 4월 14일 채택)

Abstract

MCM-41(Mobil's Composition of Matter-41) and expanded graphite(EG) were investigated as potential adsorbents for heavy metal ions including Pb(II), Cu(II) and Ni(II) in various aqueous chemistries. MCM-41 showed shorter equilibrium times and higher adsorption capacities for all three heavy metal ions compared to expanded graphite. The adsorption of three heavy metal ions was significantly affected by the solution pH due to the competition with H_3O^+ at lower pH and precipitation at neutral or higher pH. Adsorptions of heavy metal ions onto MCM-41 and expanded graphite were successfully described with the pseudo-second-order model. During the competitive adsorption of three heavy metal ions, the selectivity of Pb(II) was highest and almost same selectivity was observed with Cu(II) and Ni(II) when MCM-41 was used as an adsorbent, while the expanded graphite exhibited the highest selectivity to Pb(II), followed by Ni(II) and Cu(II).

Key words : MCM-41, expanded graphite, Heavy metals, Adsorption capacity, Kinetics, Selectivity
주제어 : MCM-41, 팽창흑연, 중금속, 흡착용량, 속도론, 선택성

1. 서 론

중금속은 일반적으로 비중이 6g/cm^{3}가 넘는 원소를 명명하며 구리나 아연과 같은 생물학적 필수원소와 납, 카드뮴, 수은과 같은 비필수 원소를 포함한다. 필수원소의 경우에도 생물체에 필요한 양은 매우 미량이며 그 양을 초과하면 독성을 가지게 된다. 따라서 대부분의 중금속은 식물, 동물과 인간에게 유해한 것으로 알려져 있다(Adriano, 2001). 토양 및 지하수 오염이 생태계에 미치는 영향에 관한 국민적 우려가 증가하고 있으며 이에 따라 효과적인 복원기술에 대한 관심도 증가하고 있다. 중금속은 유기성 오염물질과는 달리 미생물에 의한 분해나 화학적 분해가 일어나지 않으므로 토양이나 지하수로 유입되면 오랜 기간에 걸쳐 지속되는 성질을 가진다(Park et al., 2011).

최근에 유·무기 합성소재를 이용하는 오염물질 제거기술에 대한 관심이 증가하고 있다(최 등, 2006; 박, 2007; Lee et al., 2001; Puanngam and

* Corresponding author Tel:+82-55-751-3348, Fax:+82-55-751-3484, E-mail: jwchung@gntech.ac.kr(J.W. Chung)

Unob, 2008). 생물복원, 토양증기추출 등 소수의 기술에 의존하고 있는 토양 및 지하수 복원기술의 적용성을 확대하고 오염지역 특성에 맞는 최적기술을 적용하기 위해서는 다양한 원리에 기초한 기술의 개발이 요구된다. 유·무기 합성소재는 구조 및 소재의 제어를 통해 다양한 특성을 유도할 수 있으므로 광범위한 종류의 오염물질 제거를 위해 적용될 수 있다(임 등, 2008).

오염물질 제거를 위한 유·무기 합성소재는 유기점토광물질, 탄소계 나노물질, 실리카계 나나노물질, 활성탄, birnessite, bentonite 등 다양한 유기성 또는 무기성 소재들을 흡착모체로 이용할 수 있다. 오염물질 제거에 최적화된 유·무기 합성소재 개발을 위해서는 합성소재의 모체가 될 유기성 또는 무기성 소재의 기본적인 물성과 흡착특성에 대한 규명이 필수적이다. 본 연구는 토양 및 수계에 존재하는 중금속 제거용 합성소재 개발의 기초연구로서 주요 무기성 흡착모체인 MCM-41(Mobil's Composition of Matter-41)과 유기성 흡착모체인 팽창흑연(EG, expanded graphite)을 대상으로 중금속 흡착특성을 평가하고자 하였다. MCM-41은 미국 모빌사에서 개발한 기공 크기가 2mm 이상인 메조 다공성 실리카 물질로서 열적 안정성, 높은 표면적, 우수한 공극구조 등으로 인해 다양한 적용이 이루어지고 있는 물질이다(Beck et al., 1992). MCM-41은 간편한 방법으로 다양한 관능기를 담지시킬 수 있으므로 합성소재의 모체로서 다양한 적용이 이루어지고 있다(Feng et al., 1997; Mercier and Pinnavaia, 1998). 팽창흑연은 층상구조를 가진 흑연을 열처리하여 얻어지는 물질로서 압축성, 탄성, 열적안정성, 부식저항성이 우수한 흑연시트를 만드는 재료로 사용되어 왔으며 그 적용성을 넓혀오고 있다. 팽창흑연은 저렴한 비용으로 쉽게 제조할 수 있으므로 비교적 최근부터 오염물질 흡착 등 환경공학적 적용을 위해 활발하게 연구되고 있는 물질이다(박 등, 2003; 박과 김, 2004; Kang et al., 2002).

본 연구에서는 회분식 실험을 통해 MCM-41과 팽창흑연의 납, 구리, 니켈 이온 흡착특성에 미치는 주요 실험변수의 영향을 관찰하였으며 흡착반응 속도론 모델을 적용하여 흡착메카니즘을 규명하고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 실험재료

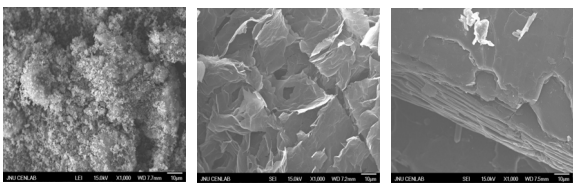
본 연구에서 사용된 흡착모체는 MCM-41과 팽창흑연이다. MCM-41은 실험실에서 tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 사용하여 제조할 수 있으나(Beck et al., 1992; 박, 2007) 편의를 위해 상용제품(Aluminosilicate, mesostructured; Sigma-Aldrich)을 구매하여 사용하였다. 팽창흑연은 황산으로 처리된 입상흑연(현대코마산업, 50 mesh)을 구매하여 증류수로 세척·건조한 후에 800°C에서 60초간 열처리하여 제조하였다. 메스실린더를 사용하여 측정된 팽창흑연의 팽창비는 대략 200배인 것으로 나타났다.

Fig. 1은 실험에서 사용된 흡착제의 SEM(scanning electron microscopy) 이미지를 나타내고 있다. MCM-41의 다공성 표면과 flake 상의 흑연 및 박리된 팽창흑연의 표면 모습을 관찰할 수 있다. Table 1은 흡착제의 원소조성과 물리적 특성들(표면적, 기공크기, 기공부피)을 나타내고 있다. 모든 흡착제의 원소조성은 SEM-EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)를 사용하여 측정하였으며 물리적 특성의 경우, MCM-41은 제조사로부터 제공된 정보이며 흑연과 팽창흑연은 BET(Brunauer-Emmett-Teller), BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법에 의해 측정한 결과이다. MCM-41은 산소(63.4%)와 규소(35.8)가 주성분이며 소량의 알루미늄(0.8%)이 포함되어 있으며 팽창흑연은 탄소(97.2%)가 주성분이며 소량의 산소(2.8%)가 포함되어 있음을 알 수 있다. 흑연이 탄소(92.5%), 산소(7.1%), 황(0.4%)으로 구성되어 있음을 고려할 때, 흑연의 열처리로 인해 황산처리의

상하수도학회지, 논문
26권, 2호, pp.275-283, 4월, 2012

잔재물인 황이 완전히 제거되고 산소의 함량이 감소되었음을 알 수 있다. 다공성 표면을 가진 MCM-41의 표면적은 940~1000 m^2/g으로 흑연(0.76 m^2/g)이나 팽창흑연(92.45 m^2/g)보다 매우 큰 것으로 나타났다. 흑연은 열처리에 의해 팽창됨으로써 표면적이 약 122배 증가하는 것으로 나타났다.

실험에서 사용된 중금속은 납, 구리, 니켈이다. 중금속 용액을 제조하기 위해 순도 99%의 $Pb(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$를 사용하여 1mM 용액을 제조한 후에 희석하여 사용하였다. 중금속 흡착에 미치는 pH의 영향을 관찰하기 위해 0.1N의 NaOH와 HNO_3 용액을 사용하여 pH를 조절하였다.



(a) (b) (c)

Fig. 1. SEM images of experimented adsorbents (a: MCM-41, b: expanded graphite, c: raw graphite).

Table 1. Elementary composition and physical property of experimented adsorbents

Adsorbent type	Element composition(%)					Physical properties		
	C	O	S	Si	Al	Surface area (m^2/g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm^3/g)
MCM-41	-	63.39	-	35.79	0.82	940 ~1000	2,500 ~3,000	1.000
Expanded graphite	97.18	2.82	-	-	-	92.450	6.706	0.155
Graphite	92.52	7.07	0.41	-	-	0.761	12.457	0.002

2.2 실험방법 및 분석

Table 2는 실험의 주요 변수와 실험조건을 나타내고 있다. 흡착실험은 200mL 비이커에 중금속을 0.05mM의 농도로 용해시킨 수용액 100mL를 사용하여 수행하였다. 중금속 용액의 pH를 일정한 값으로 조정하고 0.3g의 흡착제를 투입한 후에 회전식 진탕기에 넣어 200rpm으로 교반시켰다. pH가 7보다 높은 조건에서는 중금속의 침전현상이 관찰되었으므로 흡착실험은 pH 3~7의 범위에서 수행하였다. 시간에 따른 흡착경향을 관찰하기 위해 150분 동안 5~30분 간격으로 시료를 채취하였다. 실험조건별 흡착제의 흡착용량(absorption capacity, q_e)을 평가하기 위해 시료채취가 완료된 후에 5일간 계속 교반시킨후에 시료를 채취하여 분석하였다. 분석용 시료는 0.2㎛ 필터(ADVANTEC, Japan)로 여과한 후에 채취하여 유리병에 보관하였으며 중금속의 침전과 흡착을 방지하기 위해 70% 순도의 질산을 한 방울 주입하였다. 중금속 농도를 측정하기 위해 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-OES, 5300DV, Perkin Elmer, USA)을 이용하였다. 모든 실험은 30°C 조건에서 수행되었으며 동일한 조건에서 2회 반복 수행하여 측정된 분석치의 평균값을 취하였다. 반복실험에서 얻어진 모든 데이터는 3% 미만의 차이를 가지는 것으로 나타났다.

Table 2. Experimental parameters and conditions

Experimental parameter	Range
Heavy metals (HMs)	Pb, Cu, Ni
Initial concentration of HMs (mmol/L)	0.05
Adsorbent	MCM-41, Expanded graphite(EG)
Dose of adsorbent (g/L)	3
Initial pH of solution	3, 5, 7

흡착시간별 흡착제에 흡착된 중금속의 양을 계산하기 위해 식 (1)을 이용하였다. 이 식은 흡착제의 흡착용량을 구하기 위해서도 사용되는데, 5일 경과 후의 중금속 농도를 평형농도(C_e)라 가정하면 얻어지는 값은 흡착용량(q_e)이 된다.

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

여기서, q_t는 시간 t에서 흡착제에 흡착된 금속이온의 양(mgg^{-1}), C_0와 C_t(mg/L)는 시료의 초기농도와 시간 t에서의 농도, V는 용액 부피(L), W는 흡착제의 건조질량(g)이다.

흡착제의 중금속 흡착특성을 규명하기 위해 Lagergren에 의해 제시된 pseudo-first-order 속도론 모델(식 2)과 pseudo-second-order 속도론 모델(식 3)이 사용되었다(Lagergren 1898; Lagergren and Svenska 1898; Ho 2006).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ad}}{2.303} \times t \quad (2)$$

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

여기서, $k_{ad}(min^{-1})$와 $k_2(gmg^{-1}min^{-1})$는 각각 1차 및 2차 흡착반응의 속도상수이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착 특성

Table 3은 pH가 3과 5인 조건에서 중금속별 흡착용량과 150분이 경과한 후의 흡착효율을 비교하여 나타낸 결과이다. 모든 중금속에 대해서 MCM-41이 팽창흑연에 비해 우수한 흡착능력을 가지고 있는 것으로 나타났다. 개질이 이루어지지 않은 흡착모체로의 중금속 흡착은 물리적 메카니즘이 상대적으로 중요한 영향을 미치며 실험된 흡착제의 표면적이 클수록 중금속의 흡착용량이 크게 나타난 것으로 판단된다. 중금속별 흡착용량은 납이 가장 높았으며 구리, 니켈의 순이었다. 흡착용량과 흡착효율은 pH가 3인 조건에서보다 pH가 5인 조건에서 월등히 높은 것으로 나타났다. MCM-41의 흡착용량은 pH가 3인 조건에서 납이 1.141mg/g, 구리가 0.217mg/g, 니켈이 0.055mg/g이었으며 pH가 5인 조건에서는 납이 2.976mg/g, 구리가 0.908mg/g, 니켈이 0.810mg/g으로 크게 증가하였다. 흡착효율도 pH가 3인 조건에서는 중금속에 따라 4.6-14.4%의 범위를 가졌으나 pH가 5인 조건에서는 70% 이상으로 크게 증가하였다. 팽창흑연의 경우에도 pH 3에서 중금속별 0.063~0.407mg/g의 흡착용량과 5.3~7.7%의 흡착효율이 얻어진데 비해 pH 5에서는 0.052~0.758mg/g과 5.1~21.1%로 증가하는 것으로 나타났다. 흡착특성에 미치는 pH의 영향에 대해서는 아래에서 고찰하였다.

Table 3. Adsorption capacities and efficiencies of heavy metal ions according to adsorbent materials and pH

Adsorbent	Heavy metal	pH=3		pH=5	
		q_e (mg/g)	E_{ad}(%)	q_e (mg/g)	E_{ad}(%)
MCM-41	Pb	1.141	7.9	2.976	74.1
	Cu	0.217	14.4	0.908	75.6
	Ni	0.055	4.6	0.810	71.5
expanded graphite	Pb	0.407	7.7	0.758	21.1
	Cu	0.100	6.4	0.183	17.5
	Ni	0.063	5.3	0.052	5.1
Graphite	Pb	0.342	6.4	0.398	12.0
	Cu	0.042	2.7	0.075	6.5
	Ni	0.057	4.9	0.051	4.5

Fig. 2는 pH가 5인 조건에서 MCM-41과 팽창흑연의 금속이온 흡착특성을 나타낸 결과이다. 실험이 시작된 후에 빠르게 흡착이 진행되어 일정한 시간이 경과한 후에 대략적인 평형 수준에 도달하는 것으로 나타났다. MCM-41은 모든 중금속의 흡착량이 10분 이내에 평형수준에 도달하였으며 150분동안 흡착된 납, 구리, 니켈의 양은 0.0126mmol/g, 0.0125mmol/g, 0.0117mmol/g이었다. 이에 비해 팽창흑연은 대략 30분이 경과한 후에 평형수준에 도달하였으며 흡착된 납, 구리, 니켈의 양은 0.0032mmol/g, 0.0027mmol/g, 0.0008mmol/g으로 나타났다. 팽창흑연은 MCM-41에 비해 납 25.1%, 구리 21.6%, 니켈

상하수도학회지, 논문
26권, 2호, pp.275-283, 4월, 2012

6.8%가 흡착되는 것으로 나타났다. 또한 MCM-41의 경우에는 중금속 종류별 흡착특성의 차이가 무시할 만한 수준이었으나 팽창흑연은 Pb과 Cu에 비해 Ni의 흡착량이 현저하게 낮은 것으로 관찰되었다.

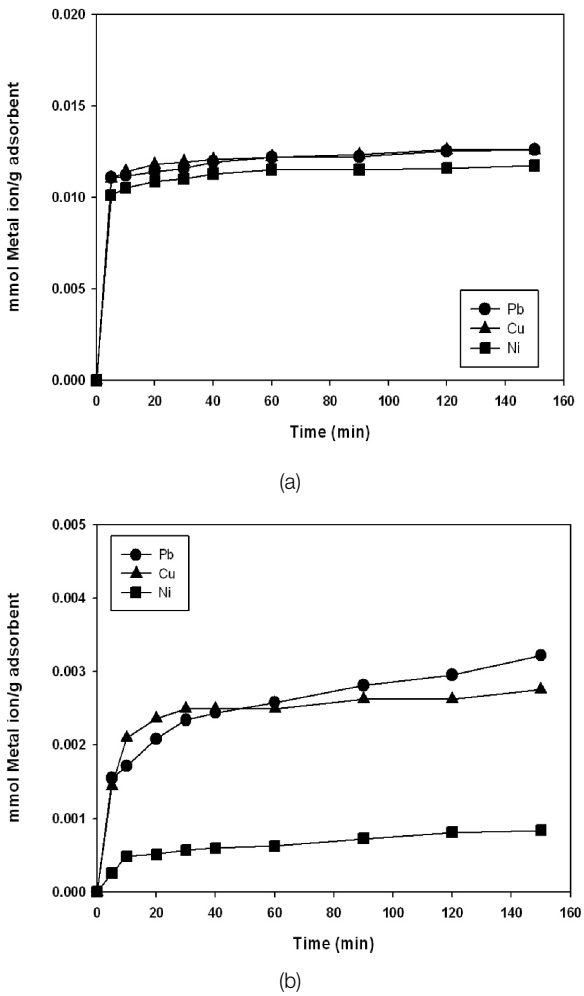


Fig. 2. Adsorption rates of individual heavy metal ions onto MCM-41(a) and expanded graphite(b).

흡착제 표면에서 일어나는 물리·화학적 흡착은 pH의 영향을 받으므로 흡착과정에서 용액의 pH는 매우 중요한 변수이다(Jiang et al., 2010; Unuabonah et al., 2008). MCM-41을 흡착제로 사용한 경우에 흡착특성에 미치는 pH의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 중금속 흡착량은 pH가 3에서 매우 낮았으며 pH가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 특히 pH가 7인 조건에서 제거된 납, 구리, 니켈의 양은 0.0170mmol/g, 0.0164mmol/g, 0.01667mmol/g으로 수용액이 포함하고 있는 중금속의 98.1-99.9%를 차지하는 것으로 나타나 거의 모든 중금속이 제거됨을 나타낸다. 흡착속도가 pH가 증가함에 따라 증가현상은 기존의 연구에서도 보고된 바 있다. 낮은 pH 조건에서는 흡착지점을 두고 중금속 이온과 HO_3^+ 이온이 경쟁하므로 흡착속도가 낮을 수 있다(Jiang et al., 2010). 또한 pH가 증가함에 따라 흡착 표면은 음의 전하를 가지기 쉬우므로 전기적인 인력에 의해 흡착속도가 증가할 수 있다(Unlu and Ersoz 2006; Unuabonah et al., 2008). 이와 더불어 pH가 7인 조건에서는 상당한 양의 금속수화물이 생성될 수 있으므로 수용액으로부터 침전에 의한 영향도 있을 것으로 추정되며 이에 대한 명확한 규명이 필요할 것으로 사료된다.

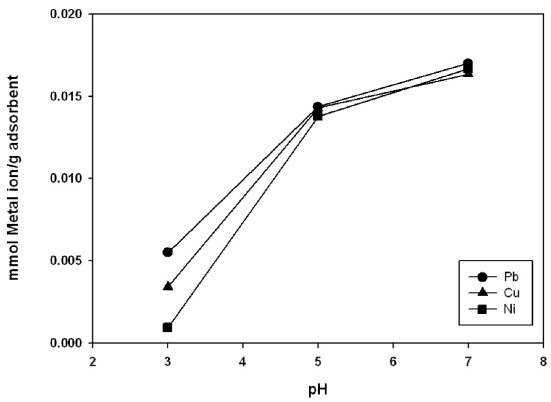


Fig. 3. Effect of pH on the adsorption rates of heavy metal ions onto MCM-41.

3.2 흡착 반응 속도론 모델 적용

Fig. 4와 Fig. 5는 pH가 5인 조건에서 MCM-41의 중금속의 흡착특성을 pseudo-first-order 속도론 모델과 pseudo-second-order 속도론 모델을 적용하여 얻어진 결과이다. 이와 더불어 MCM-41과 팽창흑연의 모든 중금속 이온 흡착특성에 두 가지 속도론 모델을 적용하여 얻어진 결과를 Table 4에 나타내었다. 실험에서 얻어진 흡착특성에 맞는 속도론

모델을 적용하면 이론적으로 얻어지는 흡착용량(q_e(theor.))과 실험에서 얻어진 흡착용량(q_e(exp.))은 비슷한 값을 가지며(Ozacar and Sengil 2003) 모델과 데이터 사이의 상관성이 높게 된다. Fig. 4와 Table 4로부터 first-order 속도론 모델을 적용하여 얻어진 이론적 흡착용량과 실험에서 얻어진 흡착용량이 상당한 차이를 보이며 실험데이터와 모델간의 상관계수가 낮은 것을 알 수 있다. 이에 비해 Fig. 5와 Table 4로부터 second-order 속도론 모델을 적용할 경우에 이론적 흡착용량과 실험에서 얻어진 흡착용량의 차이가 크지 않으며 전반적으로 99% 이상의 높은 상관성을 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서, MCM-41과 팽창흑연의 중금속 흡착은 2차 속도론 모델을 따르는 것을 알 수 있다.

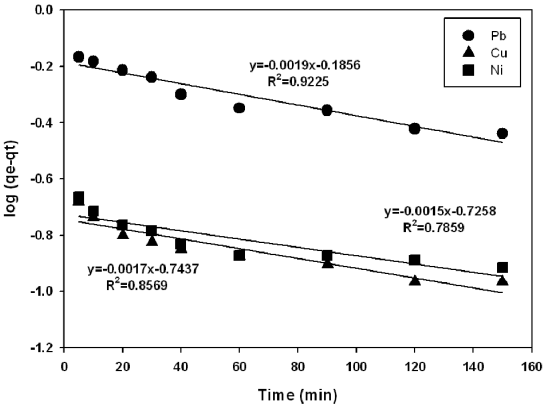


Fig. 4. Lagergren's pseudo-first-order plots for heavy metal ions on MCM-41(pH=5).

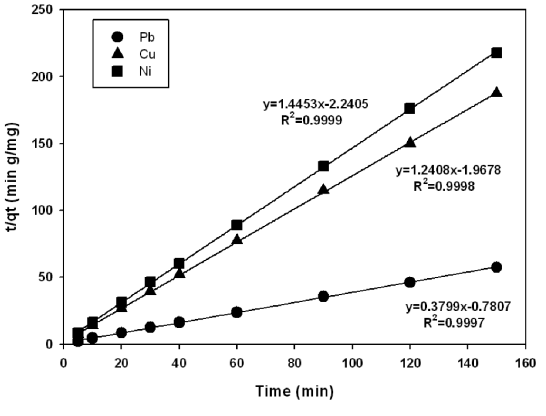


Fig. 5. Pseudo-second-order plots for heavy metal ions on MCM-41(pH=5).

Table 4. Interpretation of experimental results into first-order and second-order kinetic models (pH=5)

Metal	Adsorbent	q_e (exp.) (mg/g)	First-order rate constants			Second-order rate constants		
			k_{ad_1} (min^{-1})	q_e (theor.) (mgg^{-1})	R^2	k_2 (gmg^{-1} min^{-1})	q_e (theor.) (mgg^{-1})	R^2
Pb	MCM-41	2.976	0.004	0.652	0.9225	0.001	2.632	0.9997
	EG*	0.758	0.010	0.411	0.9687	0.034	0.687	0.9925
Cu	MCM-41	0.908	0.004	0.1804	0.8569	0.616	0.806	0.9998
	EG	0.183	0.012	0.0523	0.8069	1.197	0.176	0.9987
Ni	MCM-41	0.810	0.003	0.188	0.7859	0.293	0.692	0.9999
	EG	0.052	0.016	0.033	09698	0.000009	0.053	0.9878

EG* : expanded graphite

3.3 중금속 흡착의 선택성

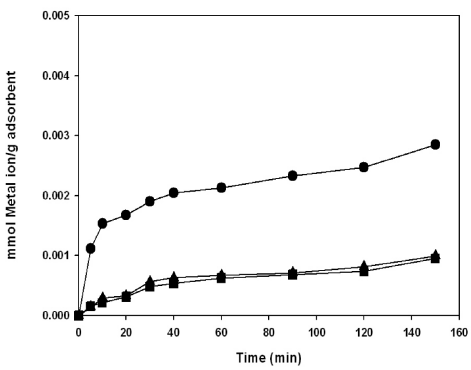
흡착제별 중금속 흡착의 선택성을 관찰하기 위해 pH가 5인 조건에서 약 0.05mM의 납, 구리, 니켈을 포함하고 있는 혼합용액을 대상으로 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. MCM-41을 흡착제로 사용했을 때, 납의 흡착량이 가장 높았으며 구리와 니켈의 흡착량은 거의 비슷한 것으로 나타나 납에 대한 뚜렷한 선택성을 보여주고 있다. 앞에서 살펴본 바와 같이 pH가 5인 조건에서 단일 흡착의 경우, 납(0.0126mmol/g), 구리(0.0125mmol/g), 니켈(0.0117)의 흡착량이 큰 차이를 보이지 않았으나 혼합용액에서는 납(0.0029mmol/g)이 구리(0.0010mmol/g)와 니켈(0.0010mmol/g)에 비해 약 2.9배의 흡착량을 가지는 것으로 나타났다. 팽창흑연은 납(0.0026mmol/g), 니켈(0.0063mmol/g), 구리(0.0017mmol/g)의 순으로 흡착량이 높은 것으로 나타났다. 팽창흑연을 사용하는 조건에서 단일 흡착의 경우에는 구리(0.0027mmol/g)가 니켈(0.0008mmol/g)보다 흡착량이 높은 것으로 나타났으나 혼합 용액에서는 니켈이 구리에 비해 선택성이 높은 것으로 나타났다.

토양 및 흡착물질로의 흡착에 있어 중금속 성분의 상대적인 선택성은 이온반경, 원자량, 전기음성도, 가수분해상수, softness 등의 중금속 특성과 흡착물질의 물리·화학적 특성에 영향을 받는 것으로 판단된다. 다양한 종류의 토양을 대상으로 수행된

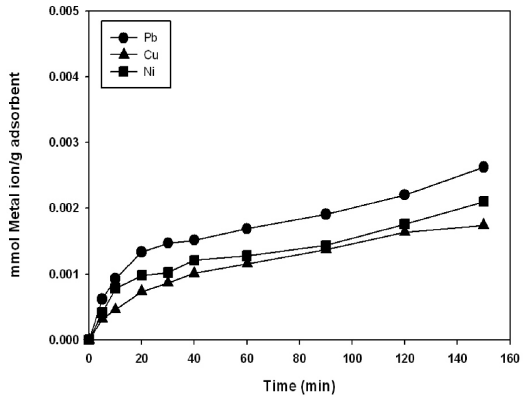
상하수도학회지, 논문
26권, 2호, pp.275-283, 4월, 2012

중금속 흡착실험에서 납과 구리에 대한 흡착의 선택성은 카드뮴, 니켈, 아연에 비해 뚜렷하게 높은 것으로 나타났다(Covelo et al., 2007; Usman, 2008). Usman을 포함한 일부 연구자들은 토양으로 중금속 흡착의 선택성은 중금속 성분의 가수분해상수(hydrolysis constant)와 밀접하게 관련되어 있는 것으로 분석하였다(James and Healy, 1972; Veeresh et al., 2003). 즉, 중금속의 흡착특성은 중금속의 가수분해 생성물(MOH^+)의 흡착에 영향을 받으며 이러한 착화합물은 금속 양이온들보다 더 강하게 흡착되므로 가수분해가 잘 일어나는 중금속일수록 흡착의 선택성이 커지게 된다. 한편, Jiang et al.은 kaolinite clay를 활용하여 납, 구리, 카드뮴, 니켈의 흡착실험을 수행하였으며 흡착용량의 크기가 납, 카드뮴, 니켈, 구리의 순이었으며 이는 흡착제로 사용된 kaolinite clay의 중금속 성분에 대한 이온교환능의 차이로 인해 얻어진 결과로 해석하였다. 이와 같이 중금속의 흡착선택성은 흡착제와 중금속 성분의 특성과 관련된 다양한 요소들의 영향을 받게 된다.

본 연구에서 얻어진 MCM-41과 팽창흑연의 중금속 성분별 흡착선택성에서 나타난 결과의원인은 명확하지 않으나 흡착과정에서 나타나는 중금속 성분의 선택성은 흡착제와 중금속 성분들 사이의 흡착메카니즘과 관련된 중금속 성분들의 차이로 인해 나타나는 것으로 판단되며 이의 명확한 규명을 위한 연구가 필요할 것으로 사료된다.



(a)



(b)

Fig. 6. Adsorption rates of heavy metal ions onto MCM-41(a) and expanded graphite(b) in mixed solution.

4. 결론

본 연구에서는 주요 흡착모체인 MCM-41과 팽창흑연의 중금속 흡착특성에 관한 회분식 실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) MCM-41과 팽창흑연의 중금속 흡착은 빠르게 진행되었으며 일정한 시간이 경과한 후에 대략적인 평형 수준에 도달하는 것으로 나타났다. MCM-41은 팽창흑연에 비해 평형에 도달하는 시간이 빠르고 흡착용량이 높아 상대적으로 우수한 흡착특성을 가지는 것으로 나타났다.

2) 중금속 흡착량은 pH가 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다. 흡착제로 MCM-41을 사용했을 때, pH가 3, 5, 7로 증가함에 따라 납은 0.0006mmol/g, 0.0144mmol/g, 0.0170mmol/g으로, 구리는 0.0034mmol/g, 0.0143mmol/g, 0.0164mmol/g으로 니켈은 0.0009mmol/g, 0.0138mmol/g, 0.0167mmol/g으로 흡착량이 증가하였다.

3) MCM-41과 팽창흑연의 중금속 흡착실험으로부터 얻어진 결과를 pseudo-first-order 및 pseudo-second-order 속도론 모델을 적용한 결과, 흡착제로의 중금속 흡착은 2차 속도론 모델을 따르는 것으로 나타났다.

4) 중금속 흡착의 선택성을 관찰하기 위해 혼합용액을 대상으로 흡착실험을 수행한 결과, MCM-41

을 사용했을 때 중금속 흡착량은 납 0.0029mmol/g, 구리 0.0010mmol/g, 니켈 0.0010mmol/g으로 납이 구리와 니켈에 비해 약 2.9배의 흡착량을 가지는 것으로 나타났다. 팽창흑연은 납(0.0026mmol/g), 니켈(0.0063mmol/g), 구리(0.0017mmol/g)의 순으로 흡착량이 높은 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 GAIA 프로젝트(환경부) "토양·지하수오염방지기술개발사업(G111-17003-0043-0)"의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

박상원 (2007) 나노 메조포러스 흡착제를 이용한 중금속 흡착에 관한 연구, 한국환경과학회지, 16(6), pp. 689-698.

박수진, 김기석, 홍성권 (2003) 습식방법에 의한 팽창흑연의 제조 및 특성에 관한 연구, 화학공학, 41(6), pp. 802-807.

박수진, 김기석 (2004) 팽창흑연의 오일 흡착특성에 관한 연구, Korean Chem. Eng. Res., 42(3), pp. 362-367.

임순호, 장지영, 한미영, 홍순만, 엄문광, 황석호 (2008) 유·무기 하이브리드 소재의 고차구조 제어기술, Polymer Science & Technology, 19(6), pp. 530-540.

최현석, 이동규, 조국진, 이채영, 정진석, 유익근, 신은우 (2006) 계면활성제가 담지된 메조포러스 실리케이트에 의한 수중 납이온 제거, Korean Chem. Eng. Res., 44(2), pp. 172-178.

Adriano, D. (2001) Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals, Springer Verlag, New York

Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L. (1992) A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, J. Am. Chem. Soc., 114, pp. 10834-10843.

Covelo, E. F., Vega, F. A., Andrade, M. L. (2007) Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils I. Selectivity sequences, J. Hazard. Mater., 147, pp. 852-861.

Feng, X., Fryxell, G. E., Wang, L. Q., Kim, A. Y., Liu, J. Kemner, K. M. (1997) Functionalized Monolayers on ordered mesoporous supports, Scinece, 276, pp. 923-926.

Ho. Y. S. (2006) Review of second-order models for adsorption systems, J. Hazard. Mater., B136, pp. 681-689.

James, R. O., Healy, T. W. (1972) Adsorption of hydrolyzable metals at the oxide-water interface, III. A thermodynamic model of adsorption, J. Colloid Interface Sci., 40, pp. 65-80.

Jiang, M., Jin, X., Lu, X. Q., Chen, Z. (2010) Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay, Desalination, 252, pp. 33-39.

Kang, F., Zheng, Y. P., Wang, H. N., Nishi Y., Inagaki, M. (2002) Effect of preparation conditions on the characteristics of expanded graphite, Carbon, 40, pp. 1575-1581.

Lagergren, S. (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24, pp. 1-39.

Lee, B., Kim, Y., Lee, H., Yi, J. (2001) Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbent, Microporous and Mesoporous Materials, 50, pp. 77-90.

Mercier, L., Pinnavaia, T. J. (1998) Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol funcationality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg(II) uptake, Environ. Sci. Technol., 32, pp. 2749-2754.

Ozacar, M., Sengil, I. A. (2003) Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, J. Hazard. Mater., 98(1-3), pp. 211-224.

Park, J. H., Lamb, D., Paneerselvam, P., Choppala, G., Bolan, N., Chung, J. W. (2011) Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils, J. Hazard. Mater., 185, pp. 549-574.

Puanngam, M., Unob, F. (2008) Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(II) ions, J. Hazard. Mater., 154, pp. 578-587.

상하수도학회지, 논문
26권, 2호, pp.275-283, 4월, 2012

Unlu, N., Ersoz, M. (2006) Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solution, J. Hazard. Mater., 136, pp. 272~280.

Unuabonah, E. I., Adebowale, K. O., Olu-Owolabi, B. I., Yang, L. Z., Kong, L. X. (2008) Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies, Hydrometallurgy, 93, pp. 1-9.

Usman, A. R. A. (2008) The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt, Geoderma, 144, pp. 334-343.

Veeresh, H., Tripathy, S., Chaudhuri, D., Hart, B. R., Powell, M. A. (2003) Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three soil types of India amended with fly ash and sewage sludge, Environ. Geol., 44, pp. 363-370.