

## 황토와 분말 활성탄을 이용하여 제조한 흡착제의 중금속 흡착 특성

수질화학팀

김영두 · 전명진 · 장미라 · 최인석 · 신도철 · 이민환 · 엄석원

## **Adsorption Characteristics of a Co-Adsorbent Prepared from Loess and Powdered Activated Carbon for the Removal of Heavy Metals**

*Water Chemistry Team*

**Young-doo Kim, Myung-jin Jun, Mi-ra Jang, In-suk Cheo,  
Do-chul Shin, Min-hwan Lee and Seok-won Eom**

### **Abstract**

These adsorption experiments were performed to assess the removal of heavy metals using a co-adsorbent. The co-adsorbent was prepared from activated carbon and loess, with its performance for the removal of heavy metals investigated. The adsorption characteristics of activated carbon and loess for heavy metals, such as Cu, Pb, Zn, Cr and Cd in water were studied using a batch test. Five heavy metals were used to conduct the relevant adsorption experiments, with a mixture concentration of 10 mg/L at pH 3.5~3.9. For the removal of the heavy metals in the water, chemical precipitation is generally used. However, this incurs a high cost and requires further treatment prior to the disposal of the chemical sludge produced. Important parameters for the removal of heavy metals are the amount of adsorbent, the reaction time and pH. It has been shown that Pb and Cu were adsorbed well from the mixture with a concentration of 10 mg/L. The orders of heavy metals removal was Pb > Cu > Cr > Zn > Cd. The co-adsorbent comprised of activated carbon and loess was more efficient for the adsorption of the heavy metals than either activated carbon or loess alone. The adsorption efficiency of the adsorbents for heavy metals increased in the order: mixed adsorbent > activated carbon > loess. The adsorption efficiency of the activated adsorbent was investigated using the Freundlich Isotherm. The adsorptions of Cu and Zn fitted well with the Freundlich Isotherm. For Cu adsorption, the Freundlich constants and

correlation coefficient were  $1/n=0.18$ ,  $r^2=0.9728$ . In conclusion, the activated adsorbent has great potential as an adsorbent for the removal of heavy metals from water.

**Key words** : adsorbent, activated carbon, loess, Freundlich isotherm

## 서 론

급속한 산업화와 도시화에 따른 폐수의 배출량 증가로 인하여 각종 중금속을 포함한 유독성 물질이 배출되어 수질 오염 뿐만 아니라 인간의 건강 및 생태계에 큰 피해를 주고 있다. 각종 중금속은 수중생물의 오염물질 분해를 저해하고 수질의 자정작용을 감소시키는 등 자연환경에 큰 영향을 미치므로 중금속 등 독성물질을 안정적으로 처리하기 위한 방안이 절실히 요구된다.

주요 중금속의 배출원은 산업폐수, 도시하수, 광산배수, 농약 살포 등이 있으며, 산업체 중에서도 도금공장이나 제련, 피혁, 안료 및 제약업체 등에서 다량으로 배출되고 있다. 특히 급속하게 늘어나는 산업폐수, 합성세제, 농약 그리고 매립되는 고형폐기물의 증가는 유해한 유기물질과 중금속에 의한 지표수와 지하수의 오염을 더욱 가중시키고 있다. 수중의 중금속을 처리하는 방법으로는 화학 침전법과 이온교환법, 활성탄 흡착법 및 역삼투압법 등 매우 다양한 기술들이 사용되고 있다(1). 이러한 처리법 중에서 가장 많이 이용되는 화학 침전법은 주로 소석회( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )를 이용하여 중금속을 수산화물로 침전, 제거시키는 방법으로 경제성은 있으나 슬러지 발생량이 많고 최적 pH범위를 벗어나는 경우 생성된 수산화물 침전이 재용해되는 단점이 있다. 흡착법 중 흡착제로 많이 사용되는 활성탄은 다른 흡착제에 비해 흡착능은 우수하나 가격이 비싸고 흡착이 진행됨에 따라 세공의 막힘에 의한 흡착능이 저하되는 단점이 있다. 이러한 활성탄의 단점을 보완한 표면 개질된 흡착제와 흡착력이 우수한 점토광물인 제올라이트, 벤토나이트, 황토 등을 이용한 중금속 흡착에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다(2~4). 점토광물은 토양이나 지질매체 중에서 매우 중요한 구성물질

이며 비표면적이 크고 높은 양이온교환능력을 갖고 있기 때문에 오염물질 흡착에 있어서 매우 중요한 역할을 하고 있다(2). 흡착제를 이용하여 유기물질과 중금속에 대한 흡착효율을 높이기 위한 방법으로는 입단화, 산처리, 활성화(activation) 등이 사용되고 있다. 이 중 활성화는 흡착제의 표면에 산이나 열을 가하여 작용기를 생성시켜 흡착용량을 증가시키는 방법이다.

산업폐수 처리에서 황토와 활성탄을 이용한 흡착제의 성분 분석과 중금속 이온들의 흡착특성에 대한 체계적인 연구는 아직 미흡한 실정이다. 한편, 폐수처리에 사용되는 흡착제의 활성탄은 내부표면적이 매우 크기 때문에 다른 흡착제보다 비극성이거나 약한 극성을 갖는 유기분자들을 더 많이 흡착할 수 있는 특성을 가지고 있다. 최근 활성탄은 공기정화, 식품제조공정, 용제회수 분야, 독성 유기물 제거 및 정수장의 고도정수처리용 등 광범위하게 활용되고 있으며, 그 사용량도 매년 증가추세에 있다(5). 또한 황토는 자연환경에서 쉽게 구할 수 있는 친환경물질로서 최근 건강과 환경에 대한 관심이 고조되면서 새집증후군을 일으키는 신축 아파트, 전원주택 등의 건축 재료와 황토침대, 황토방, 화장품 등 생활용품의 원료로 사용되고 있으며, 여름철에는 해양오염으로 주로 발생하는 적조를 제거하는데도 많이 이용된다. 이러한 황토 1g 속에는 약 2억 마리의 미생물이 살고 있기 때문에 매우 다양한 효소들이 순환작용을 하며 상온이나 저온상태에서 음이온 발생과 함께 원적외선을 방사하는 것으로 알려져 있다. 황토의 주성분은 점토로서 이는 주로 장석의 풍화산물인 알루미늄 규산염으로 구성되었으며 석영과 고령토 등의 미세한 광물을 포함한 집합체로서 콜로이드 성질을 가지며, 가소성과 높은 양이온교환성이 있다(6).

따라서 본 연구에서는 수중에 존재하는 중금속을 제거하기 위한 흡착제로 점토광물인 황토와 활성탄을 대상으로 고온에서 열처리하여 활성화함으로써 흡착능이 향상될 수 있는 활성흡착제를 제조하였다. 제조된 활성흡착제에 대한 요오드흡착력 및 중금속 흡착 특성을 평가하였다. 또한 Freundlich 등온흡착식에 적용하여 흡착제의 양과 중금속 이온의 흡착관계를 고찰한 후 수중의 중금속 제거에 대한 흡착제로서의 활용 가능성을 검토하였다.

## 재료 및 방법

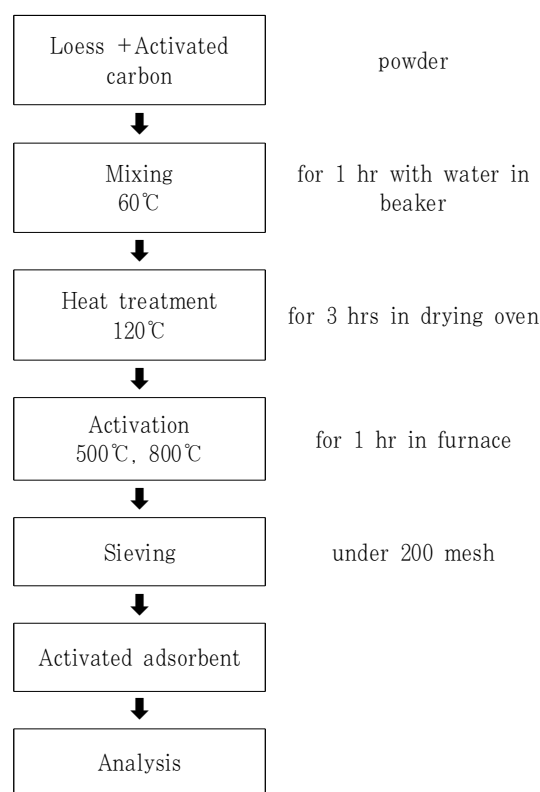
### 1. 흡착제 제조

중금속의 흡착능을 향상시킬 수 있는 흡착제를 제조하기 위해 사용한 원료는 분말의 황토와 활성탄을 구입하여 실험에 사용하였다. 활성흡착제의 제조과정은 그림 1에 나타낸 바와 같이, 일정 비율로 분말 황토와 활성탄을 혼합하고 100 mL 정도의 증류수를 첨가하여 60°C에서 완전 혼합이 될 수 있도록 1시간 동안 shaking 한 후 120°C 건조기에서 3시간 동안 수분을 제거하였다. 이후 건조된 황토와 활성탄의 혼합 흡착제는 회화로에서 열처리온도를 500°C, 800°C로 하여 1시간 동안 활성화시킨 다음 분쇄하여 200 mesh(75 μm) 이하의 분말 활성흡착제를 제조하여 사용하였다.

### 2. 실험방법

흡착제에 의한 중금속의 회분식 흡착실험은 Pb, Cd, Cu, Cr, Zn 1,000 mg/L 표준용액을 증류수로 희석하여 10 mg/L, 15 mg/L의 혼합용액으로 제조하여 사용하였다. 혼합 중금속용액의 pH조절은 0.1 N-HNO<sub>3</sub>과 0.1 N-NaOH를 사용하였다. 본 연구에서는 중금속 이온의 종류에 따라 중성 및 염기성 영역에서 수산화물을 형성하여 침전 제거되는 중금속을 최소화하기 위하여 혼합용액을 pH 3.5~3.9로 조절하여 산성영역에서 중금속 흡착특성을 실험하였다. 중금속 흡착실험은 100 mL 삼각플라스크에 혼합 중금속 용액 100 mL와 일정량의 흡

착제를 주입하고 multi shaker(EYELA MMS-3010, Japan)를 이용하여 200 rpm으로 일정시간 교반하였다. 교반한 후 60분 동안 정지시킨 다음 상등액을 여과(Advantec filter 5B)하여 여액 중의 중금속 농도를 ICP(Spectro Ciros ccd, Germany)로 분석하였다. 등온흡착 실험은 혼합 중금속 농도 15 mg/L에 제조된 활성흡착제를 일정량 주입하여 30분 동안 교반한 후 여과한 다음 Freundlich 등온흡착식에 적용하였다.



**Fig. 1.** Manufacturing process of activated adsorbent.

## 결과 및 고찰

### 1. 흡착제의 중금속 용출실험

황토와 활성탄 흡착제에서 중금속의 용출정도를 알아보기 위해 토양오염공정시험법(7)에 따라 중금속 용출실험을 실시하였다. 중금속 용출실험은

100 mL 용량 삼각플라스크에 흡착제 필요량 3~4 g을 넣고 1 N-HCl 30 mL를 가해 진폭 5 cm, 진탕속도 80 rpm 왕복진탕기(JEIO Tech shaker, SK-760C)로 60분간 진탕시킨 후 여과지(5B)로 여과한 다음 ICP로 분석하였다. 흡착제인 황토와 활성탄 자체의 중금속 함유량을 비교 조사하여 표 1에 나타내었다.

그러나 표 1에 나타난 바와 같이, 본 실험에 사용한 황토와 활성탄에서 Zn는 각각 0.573 mg/kg, 0.429 mg/kg이 용출되었고, Cu은 0.019 mg/kg, 0.202 mg/kg으로 매우 낮은 용출량을 나타내 토양오염우려기준(가 지역)에 훨씬 못 미치는 수준으로 검출되었으며, 활성흡착제를 이용한 중금속 흡착 제거실험에서 흡착제 자체의 중금속 용출에 의한 영향은 없을 것으로 사료된다. 특히 황토에서는 Zn과 Cu를 제외한 다른 중금속은 거의 용출되지 않은 것을 확인 할 수 있었다.

**Table 1.** Leaching test results of heavy metals in each adsorbents

(Unit : mg/kg)

Metals	Criteria of soil pollution	Activated carbon	Loess
Pb	100	0.254	N.D*
Zn	300	0.429	0.573
Cu	50	0.202	0.019
Cd	1.5	0.007	N.D
Cr	-	0.603	N.D

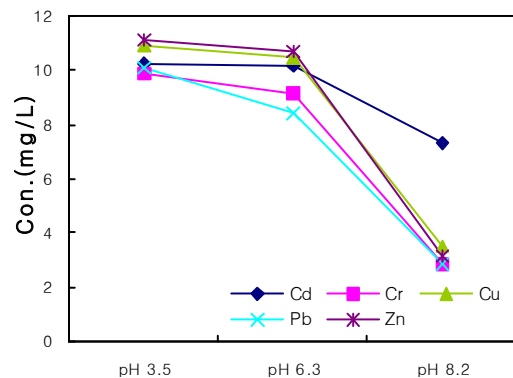
\*N.D : Not detected.

## 2. pH가 중금속 제거효율에 미치는 영향

중금속이 함유된 산업폐수는 주로 pH를 이용한 수산화물, 황산화물, 탄산염과 같은 화합물로 침전시키는 화학침전법으로 처리하고 있다.

따라서 pH가 수산화물 침전에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Cu, Zn, Pb, Cd, Cr의 혼합농도가 10 mg/L이 되도록 표준용액을 조제한 다음 pH변화에 따른 수산화물 침전에 의한 중금속 제거 실험을 실시하였다. 혼합 중금속용액을 각각

pH 3.5, pH 6.3, pH 8.2로 구분하여 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 중금속 이온들의 수산화물 형태의 침전제거량은 pH 3.5의 강산성 영역에서는 거의 변화가 없었으나 pH 6.3의 중성영역에서는 Pb이 16.5%로 높은 제거량을 보였고 다른 중금속 이온들은 대부분 낮게 제거되었다. 반면, 염기성 영역인 pH 8.2에서는 Cd이 28.6%의 가장 낮은 침전 제거율을 보였으나 다른 이온들은 67~72% 범위의 높은 제거율로 수산화물 침전에 의한 제거량이 급격히 증가하고 있음을 보여준다. 이는 pH가 높은 염기성 영역에서 중금속 이온들이 OH와 반응하여 금속수산화물 형태로 침전된 것으로 판단된다. 용액 내에 다른 중금속 이온이 함께 존재하면 각 이온들은 상호간에 흡착 및 침전에 영향을 줄 수 있다. 특히 Pb은 다른 중금속과는 달리 pH 6.3 일때 8.43 mg/L로 16.5%, pH 8.2에서 2.86 mg/L으로 71.7%의 제거량을 보여 pH가 증가함에 따라 수산화물 침전에 의한 제거율이 가장 높은 것으로 확인되었다. 다른 중금속인 경우 pH 6.3에서 Cd 0.3%, 그 외 중금속은 4~7% 정도의 낮은 제거율을 나타내었다.



**Fig. 2.** Variation of heavy metals at different pH.

pH에 따른 혼합 중금속 용액에서 각 이온에 대한 수산화물 침전의 중금속 제거량을 비교해 보면, pH 6.3의 중성영역에서는 Pb > Cr > Zn > Cu > Cd 순으로, pH 8.2의 염기성에서는 Pb > Zn > Cr > Cu > Cd 순으로 Pb 제거율이 가장 높았으며, 두

pH영역에서 유사한 경향을 나타내었다. 이는 각 중금속 이온들이 수산화물로 침전되는 pH범위와 관계가 있는 것으로 Pb이 pH의 침전범위가 가장 낮은 것으로 사료된다. 박 등(10)에 의하면 pH변화에 따라 Pb의 흡착능은 일정한 값을 나타냄으로써 pH의 영향이 없는 것으로 나타났으며 Cu의 경우 pH 6부터 그리고 Cd의 경우 pH 8부터 흡착능이 크게 증가함을 보여, 본 연구결과와 Pb에 대해서는 다른 양상을 보였고 Cd의 제거율에 대해서는 유사하게 가장 낮게 나타났다.

본 결과를 토대로 순수 흡착제의 흡착율 측정은 수산화물 침전에 의한 중금속 제거율을 감안하여 pH를 3.5~3.9의 산성영역으로 조절하여 실시하였다.

### 3. 활성화 온도에 따른 활성흡착제의 요오드흡착력

활성화 온도에 따른 제조 활성흡착제의 흡착능 평가를 위해 요오드흡착력을 비교·평가하였다. 일반적으로 흡착력을 향상시키기 위한 방법으로 흡착제를 제조하는 경우 ZnCl<sub>2</sub>, NaOH, KOH 등의 활성화제를 주입한 후 고온 열처리함으로써 활성화시키는 방법이 사용된다. 그러나 본 연구에서는 활성화제를 주입하지 않고 황토와 활성탄을 혼합한 후 고온에서 열처리하여 제조하였다. 요오드 흡착력 실험은 “수처리제의 기준과 규격 및 표시기준”(8)의 활성탄 실험방법에 따라 제조된 흡착제를 분쇄하여 KS 200호체를 통과한 시료 0.5 g을 0.1 N 요오드용액 50 mL를 가한 후 상온에서 진탕기를 이용하여 15분 동안 진탕하였다. 진탕 후 2000 rpm으로 원심분리하여 침전시킨 후 상등액 10 mL를 취하여 0.1 N 티오황산나트륨 용액으로 적정하여 흡착량을 계산하였다.

활성화 온도에 따른 요오드흡착력의 실험결과는 그림 3과 같으며, 황토와 활성탄의 혼합비율을 각 (1:1) 2g으로 혼합하여 회화로에서 활성 온도를 각각 500℃와 800℃로 달리한 경우 요오드흡착력은 큰 차이를 나타냈다. 활성화 온도 800℃에서의 요오드흡착력은 270 mg/g, 500℃에서는 217 mg/g을 보여 800℃에서 열처리하여 활성화시킨 활성흡착제가 높은 요오드흡착력을 보였다. 따라

서 폐수 중의 중금속 제거를 위한 흡착제로서의 활용 가능성이 있는 것으로 확인되었으며, 이후 실험에서는 800℃에서 활성화시킨 활성흡착제를 이용하여 평가하였다.

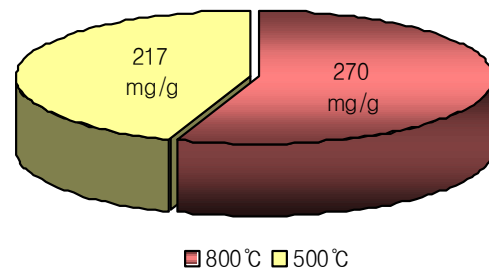


Fig. 3. Comparison of iodine adsorption by temperature.

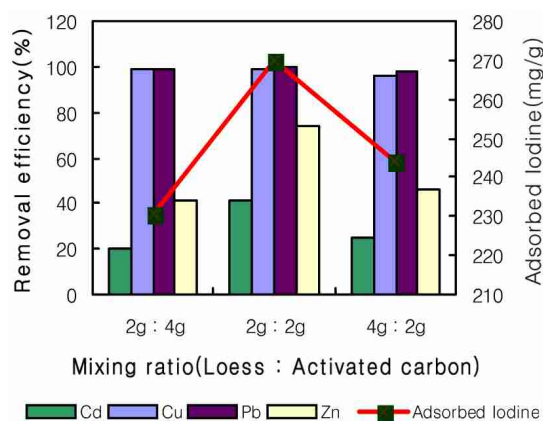
### 4. 중금속 흡착 특성

#### 1) 혼합비율에 따른 요오드흡착능 및 중금속 처리효율

황토와 활성탄의 무게를 2g:4g(1:2), 2g:2g(1:1), 4g:2g(2:1)의 혼합비율로 수용액을 만든 후 충분히 혼합하여 회화로에서 800℃, 60분 동안 열처리하여 제조하였다. 그림 4는 황토와 활성탄의 혼합비율(1:2, 1:1, 2:1)에 따른 요오드흡착력과 중금속의 흡착효율을 나타낸 것이다. 황토와 활성탄의 혼합비율이 1:1로 혼합했을 때의 요오드흡착력이 270 mg/g으로, 다른 혼합 비율 231 mg/g, 244 mg/g보다 높게 나타났다. 따라서 황토와 활성탄을 이용한 흡착제의 개발에 있어서는 혼합비율을 1:1로 혼합하여 활성화하는 것이 가장 흡착효율이 좋은 것으로 사료된다. 이는 흡착제의 종류는 다르나 활성화법을 이용한 제조 흡착제의 연구 결과에서는 하수슬러지 228.4 mg/g, 유연탄 비산화 355 mg/g, 하수슬러지 149.1 mg/g, 광미와 톱밥 450 mg/g 등의 요오드흡착력을 나타냈다(9~12).

또한 혼합 중금속 용액에 대한 흡착특성 분석 결과는, 제조된 활성흡착제의 주입량이 0.1 g, 반응시간 20분 일 때 Pb과 Cu는 99%이상의 높은 흡착율을 보였는데, 이것은 이 등(13)의 연구에서 황토 1g을 주입했을 때의 중금속 흡착율 Pb

80%, Cu 50%와 비교하여 적은 흡착제의 주입량에도 매우 우수한 흡착효율을 나타내었다. 혼합비율 1:1에서의 흡착 제거율이 가장 낮은 중금속 이온 중 Cd의 경우 40.9%로 다른 혼합비율보다 약 16%이상 높게 나타났으며, Zn의 경우에도 74.3%로 다른 혼합비율 41.5%, 46.1%와 비교하여 28%이상의 높은 우수한 제거효율을 얻을 수 있었다.

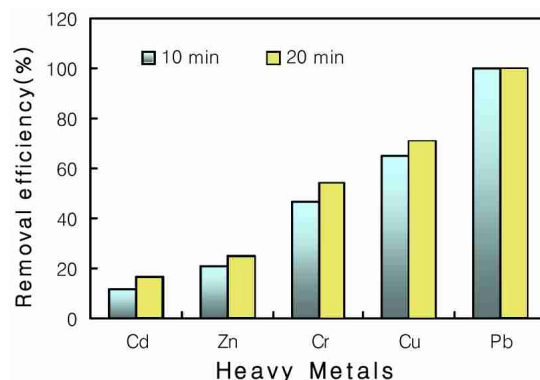


**Fig. 4.** Comparison heavy metal and adsorbed iodine with mixing ratio of loess and activated carbon.

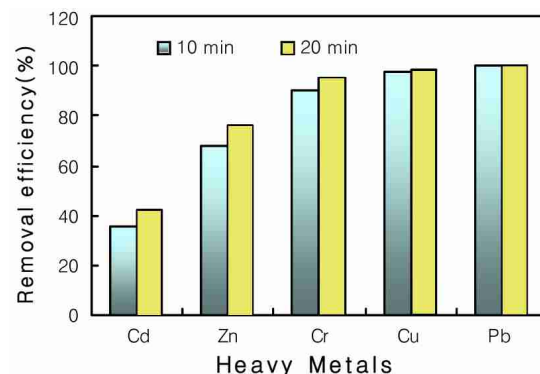
## 2) 흡착반응시간에 따른 중금속 흡착특성

황토와 활성탄 무게비의 혼합비율(1:1)로 제조한 활성흡착제의 양과 접촉시간에 따른 Cu, Zn, Pb, Cd, Cr 중금속의 흡착특성을 파악하기 위하여 초기 중금속 이온농도가 10 mg/L인 용액 100 mL에 각각 흡착제 0.1 g과 0.2 g을 넣고 교반시간을 10분, 20분으로 변화시키면서 측정된 결과를 그림 5와 6에 나타내었다. 흡착제 0.1 g 주입시 Cu, Pb, Cr 이온의 흡착 제거율은 흡착시간 10분에서 각각 64.6%, 100% 및 47%를, 20분에서는 각각 70.5%, 100% 및 54.5% 정도의 제거율을 나타냈으며, 흡착제 0.2 g 주입시에는 흡착시간 10분에서 각각 97.5%, 100% 및 90%를, 20분에서는 98.6%, 100% 및 95.4%의 높은 제거율을 나타내었다. Pb와 Cu이온이 가장 높은 제거율을 보였고 중금속 이온에 대한 흡착이 빠른 시간에 진

행됨을 알 수 있었다. 따라서 흡착제의 양이 증가함에 따라 흡착 제거율이 증가함을 알 수 있었다. 반면 제거율이 낮은 Cd와 Zn의 경우, 흡착제 0.1 g 주입시 흡착 제거율은 흡착시간 10분에서 각각 11.4%, 20.7%, 20분에서는 각각 16.3%와 24.6%를 나타냈다. 0.2 g 주입시에는 흡착시간 10분에서 35.8%와 68%를, 20분에서는 42.4%와 76%를 나타내어, Cd이온이 가장 낮은 제거율을 보였으며 흡착평형에 도달하기 위해서는 많은 흡착제의 양과 반응시간이 필요할 것으로 사료된다. 이와 같이 흡착 반응시간이 길수록 Pb와 Cu는 100%의 제거율을 보였고, Cd은 흡착 반응시간이 길어짐에도 불구하고 흡착 제거율의 변화는 미미하였다.



**Fig. 5.** Effect of contact time on the adsorption of heavy metal ions by adsorbent 0.1 g.



**Fig. 6.** Effect of contact time on the adsorption of heavy metal ions by adsorbent 0.2 g.

전체적으로 혼합 중금속 용액에서의 흡착 제거율은 Pb > Cu > Cr > Zn > Cd 순으로 Pb이 가장 높았으며, 이와 같이 흡착제에 의한 혼합 중금속용액의 제거효율이 다르게 나타난 것은 혼합 중금속의 경우, 이온 간의 상호작용에 의한 경쟁적 흡착으로 Cd의 흡착율이 상대적으로 작아진 것으로 판단된다. 또한 Cd은 다른 중금속의 용해도적(Ksp)에 비해 가장 높은 용해도적을 나타내는 것으로 알려져 있어 물에 대한 친화력이 강하므로 흡착이 약한 것으로 사료된다.

### 5. 흡착제 종류별 중금속 흡착특성

흡착제에 따른 혼합 중금속의 흡착특성을 파악하기 위하여 pH 3.9에서 초기 중금속농도 10 mg/L인 용액 100 mL에 각각의 흡착제(활성탄, 황토, 활성탄+황토) 0.3 g을 주입하여 10분간 왕복진탕기로 교반한 후 여과하였다. 그림 7과 같이 흡착제 종류별 중금속의 제거량은 제조 활성흡착제가 가장 높았고, 활성탄, 황토 순으로 나타났다. 활성탄에서는 Cd 42.2%, Zn 56.5%외에 Cu와 Pb이 95%이상 제거되었고, 황토는 Pb 99.7%외에 대부분 중금속이 31~56%범위로 낮은 제거율을 나타냈다. 반면 제조 활성흡착제에서는 가장 낮은 흡착 제거율을 보인 Cd 80%외에 모든 중금속이 100% 가까운 제거율을 보여, 시판용 제품의 활성탄보다도 훨씬 큰 흡착효과가 있는 것으로 나타났다. 이것은 활성탄과 황토의 결합에 의한 표면 활성으로 활성탄에 의한 미세기공의 발달과 점토광물의 특성인 황토의 양이온 교환흡착력의 효과인 것으로 판단된다.

각 중금속이 흡착제에 흡착되는 비율을 보면, Pb이온의 흡착은 활성탄, 황토, 제조 활성흡착제에서 거의 100% 정도의 흡착율을 나타내어 Pb제거에 가장 효과적이었다. 반면, 가장 낮은 흡착 제거율을 보인 Cd의 경우 활성탄 42.2%, 황토 31.3%, 활성흡착제 80.3%로 나타났다. 혼합 중금속 용액의 상대적인 흡착 제거량은 흡착제의 종류에 관계없이 Pb > Cu > Cr > Zn > Cd 순으로, Pb과 Cu가 제거율이 높은 것은 이에 대한 흡착 선택성이 강하기 때문으로 사료된다. 모든 중금속에 대한 흡착제의 흡착력은 제조 활성흡착제 > 활성탄

> 황토 순이었으며, 제조 활성흡착제에서 특히 Cd, Zn, Cr 등의 흡착이 다른 흡착제보다 우수한 결과를 나타내었다.

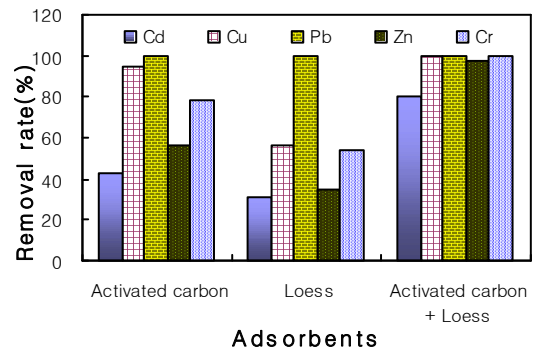


Fig. 7. Removal rate of the heavy metals by the adsorbents.

### 6. 등온흡착식

일반적으로 흡착평형은 일정한 온도에서 흡착량과 평형상태의 농도 사이의 관계를 나타내는 등온흡착식(adsorption isotherm)으로 표시한다.

Freundlich 등온흡착식은 정수장이나 폐수처리장에서 가장 많이 이용되고 있으며, 특히 활성탄의 흡착특성을 설명하는데 많이 사용되고 있다. Freundlich 등온흡착식은 일반적으로 실험에 의해 구해지며 다음 식과 같다.

$$X/M = K \times C_e^{1/n} \quad (1)$$

여기서, X : 흡착된 물질의 흡착량(mg/L)  
M : 흡착제의 양(g)  
K, 1/n : 흡착능력, 흡착강도  
C<sub>e</sub> : 흡착이 일어난 후 용액 중의 흡착질의 평형농도(mg/L)

Freundlich 등온흡착식에서 K와 1/n은 식(1)을 다음식(2)와 같이 선형화하여 주입된 흡착제의 양 M과 C<sub>e</sub>을 대입하여 절편과 기울기로부터 구할 수 있다.

$$\log X/M = 1/n \log C_e + \log K \quad (2)$$

먼저 흡착실험을 위하여 4개의 삼각플라스크에 중금속 혼합용액(Pb, Cd, Cu, Zn, Cr) 15 mg/L으로 제조한 혼합용액 100 mL를 각각 넣고, 각



용기에 황토와 활성탄을 1:1비율로 혼합하여 제조한 흡착제를 각각 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g을 주입한 후 충분한 흡착평형에 도달되도록 30분 동안 교반한 후 상등액을 여과하여 실험하였다.

Freundlich 흡착식에서 흡착강도  $1/n$ 의 값이 0.1~0.5범위에서 흡착이 잘 일어나고, 2이상이면 흡착이 불량하다고 알려져 있다(14).

그림 5~6에서 흡착제에 의한 중금속 흡착제거는 반응시간 초기인 20분 정도에서 가장 활발히 이루어졌다. 특히 Cu, Cr, Pb이온의 제거효율은 흡착제의 주입량이 많을수록 높은 제거율을 보였다. 반면 Cd과 Zn은 혼합 중금속의 농도가 높은 경우 흡착율이 매우 낮았다. 따라서 흡착반응시간 30분에서 Cu, Cr, Pb, Cd, Zn이온의 흡착 제거 효율 결과를 Freundlich 등온흡착식에 적용하여 그림 8과 표 2에 나타내었다.

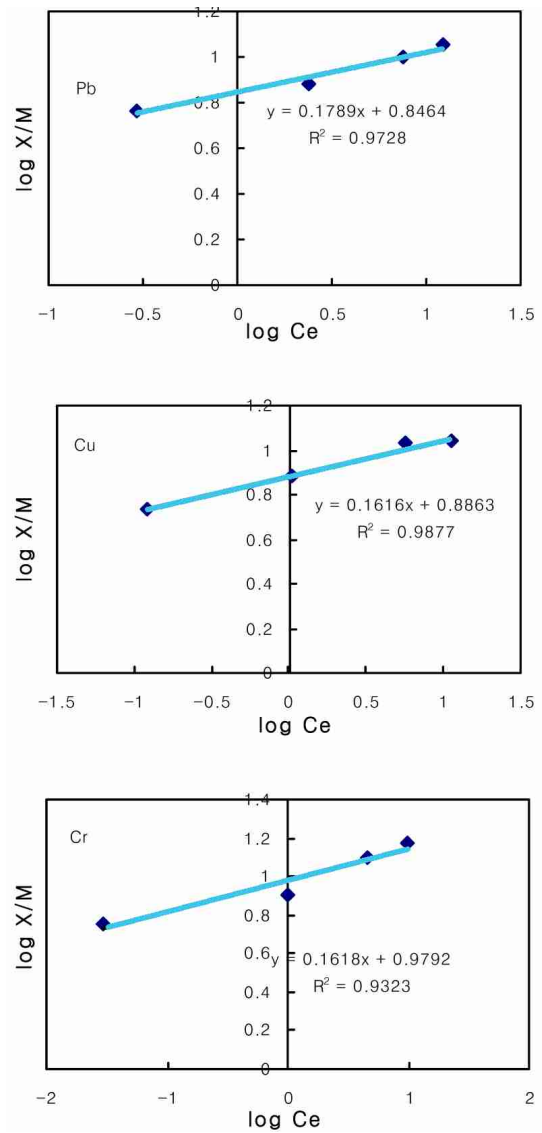
**Table 2.** Coefficients of Freundlich isotherm for heavy adsorption on mixed adsorbent

Heavy metals	$r^2$	$1/n$	$\log K$
Cu	0.9877	0.1616	0.8863
Pb	0.9728	0.1789	0.8464
Cr	0.9323	0.1618	0.9792
Zn	-	-0.42	-
Cd	-	2.14	-

Pb, Cu 및 Cr의 등온흡착식에서 회귀직선의 결정계수( $r^2$ )는 각각 0.9728, 0.9877, 0.9323의 높은 직선성을 보였다. 중금속 중의 Pb, Cu 및 Cr 이온의 경우  $1/n$ 이 0.18 그리고 0.16으로 Freundlich 흡착식에 잘 적용되는 것으로 나타났다. 따라서 본 실험에 사용된 흡착제에 의한 중금속 이온의 제거가 흡착현상으로 이루어진다는 것을 알 수 있었다. 그러나 혼합 중금속 농도가 높을 때 Cd과 Zn이온의 경우에는  $1/n$ 이 2.14와 -0.42로서 Freundlich 흡착식을 만족시키지 못했다. 이는 중금속의 흡착 제거율과 관계되는 것으로 다른 중금속 이온과의 경쟁 흡착에서 흡착효과가 상대적으로 적었기 때문으로 사료된다. 일반적으로

Freundlich 흡착식인 경우에는 흡착 제거율이 50% 이상이 되면 일부분을 제외하고는 적용이 가능한 것으로 알려져 있다(15).

따라서 본 연구에서 수행된 황토와 활성탄을 이용하여 제조된 활성흡착제는 수처리 분야의 중금속 처리에 충분히 활용이 가능하고, 활성화제를 이용한 활성화공정을 적용할 경우 중금속 흡착효과는 더욱 향상될 것으로 사료된다.



**Fig. 8.** Freundlich plot of adsorption isotherm for Cr, Pb, Cu after 30 minutes reaction.



## 결 론

황토와 활성탄을 이용하여 제조한 활성흡착제로 수중의 중금속 이온에 대한 회분식 흡착 제거효율을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. pH변화에 따른 수산화물 침전에 의한 혼합 중금속의 침전 제거량은  $Pb > Cr > Zn > Cu > Cd$  순으로 Pb의 제거율이 가장 높았다.
2. 흡착제에 대한 혼합 중금속 용액의 상대적인 흡착효율은  $Pb > Cu > Cr > Zn > Cd$  순이었으며, Pb와 Cu의 흡착율이 높은 것은 이에 대한 흡착 선택성이 강한 것으로 사료된다.
3. 황토와 활성탄을 혼합하여 제조된 활성흡착제는 황토와 활성탄에 비해 높은 중금속 제거율을 보였으며, 수중의 중금속 제거를 위한 흡착제로서의 활용 가능성이 있는 것으로 사료된다.
4. 중금속에 대한 흡착제의 흡착력은 제조 활성흡착제 > 활성탄 > 황토 순이었으며, 특히 제조 활성흡착제에서 Cd, Zn, Cr의 흡착이 다른 흡착제보다 우수한 결과를 보였다.
5. Freundlich 등온흡착식에 적용했을 경우 Pb와 Cu의 결정계수  $r^2$ 값은 각각 0.9728, 0.9877로 높은 직선성을 나타냈으며, 흡착강도  $1/n$ 은 각각 0.18, 0.16으로서 Freundlich 흡착식에 잘 적용되었으나, 흡착력이 낮은 Cd와 Zn 이온의 경우에는 잘 적용되지 않았다.
6. 황토와 활성탄을 혼합한 제조 활성흡착제는 중금속 흡착력이 다른 흡착제와 비교해서 우수한 흡착특성을 보여 폐수처리 분야에 활용이 가능할 것으로 판단되며, 황산화제를 이용할 경우 흡착제의 흡착효율은 더욱 향상될 것으로 사료된다.

## 참고문헌

1. John RS and Rhomas MK : Powder activated Carbon Treatment Process Mechanism. JWPCF, 56:144~150, 1984.
2. 문정호, 김태진, 최충호, 김철규 : 점토광물에 의한 중금속 흡착특성. 대한환경공학회지, 28(7):704~712, 2006.
3. 이경호 : 수중 속에 존재하는 중금속에 대한 활성탄과 황토의 흡착거동. 한국환경분석학회지, 5(2):123~130, 2002.
4. 임제현, 강선홍 : 벤토나이트를 이용한 양돈폐수의 고액분리. 상하수도학회지, 18(6):742~747, 2004.
5. 강광철, 김진원, 권수환, 김승수, 백민훈, 최종원 : 금속 침적처리에 따른 입상활성탄의 폐놀 흡착. 분석과학회지, 20(3):193~197, 2007.
6. 허영오 : 황토를 이용한 인 흡착특성 평가. 부경대학교 대학원 환경공학과 석사학위논문, 1998.
7. 환경부 : 토양오염공정시험법. 2002.
8. 환경부 : 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준. 2007.
9. 정동현, 전영남 : 하수슬러지의 수증기 활성화법을 이용한 흡착제 제조와 흡착특성. 대한환경공학회지, 29(5):515~520, 2007.
10. 박준규, 주소영, 김광렬 : 화학활성법에 의해 제조한 비산회 흡착제의 흡착특성. 한국폐기물학회지, 22(2):130~137, 2005.
11. 정동현, 송주섭, 이재형, 전영남 : 하수슬러지의 흡착제 제조를 위한 최적 탄화특성 연구. 한국폐기물학회지, 24(5):448~453, 2007.
12. 이지현, 박은주, 이우근 : 광미와 톱밥을 이용하여 제조한 흡착제의 흡착특성. 한국폐기물학회지, 25(2):125~131, 2008.
13. 이인숙, 이미영, 이택중, 김현정, 이병창, 정명상, 방은옥, 송현실, 황혜경, 이중호, 조영채 : 황토, 갯벌 및 머드의 중금속 흡착율에 관한 실험적 연구. 대한위생학회지, 19(2):15~22, 2004.

14. Tien CT and Huang CP : Adsorption behavior of Cu(II) on to sludge particulate surface. J. Env. Eng., 113(2):285~298, 1987.
15. 이경호 : 수중 속에 존재하는 VOC에 대한 활성탄과 황토의 흡착비교. 한국환경분석학회지, 6(3):179~188, 2003.