

제주 Scoria에 의한 구리 이온의 흡착특성

이민규[†] · 임준혁 · 현성수* · 감상규*

부경대학교 화학공학부

*제주대학교 환경공학과

(2001년 6월 12일 접수, 2002년 1월 30일 채택)

Adsorption Characteristics of Copper Ion by Jeju Scoria

Min-Gyu Lee[†], Jun-Heok Lim, Sung-Su Hyun* and Sang-Kyu Kam*

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

**Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-736, Korea*

(Received 12 June 2001; accepted 30 January 2002)

요 약

제주도의 지형학적 특성 때문에 다량 산재해 있는 scoria를 중금속 흡착제로서의 이용 가능성을 검토하기 위하여 5곳의 대표 지역에서 scoria를 채취하여 이들 scoria를 사용하여 Cu^{2+} 이온에 대해 흡착 특성을 검토하였다. Scoria의 종류에 따른 구리 이온의 흡착량은 이온치환용량(CEC) 또는 표면적이 높을수록 구리 이온의 흡착량은 증가하였다. Scoria의 양이 많아질수록 Cu^{2+} 의 제거율은 증가하였으나, 단위 무게당 흡착량은 감소하였다. 그러나, 구리 이온의 초기농도가 증가함에 따라서는 구리이온의 흡착량이 증가하였다. 유효확산계수는 초기 구리 이온의 농도에 대해 거의 직선성을 나타내었다.

Abstract – The adsorption characteristics of copper ion on scoria species, which were sampled at five representative areas of Jeju island, Korea, were investigated and the parameters related to its adsorption were obtained. Copper uptake by a scoria showed a high correlation with its cationic exchange capacity(CEC) and surface area, i.e., The scoria with higher CEC and surface area, showed higher copper uptake. The copper removal performance increased but the copper uptake decreased as scoria concentration increased. However, the copper uptake by scorias increased with increasing initial copper ion concentration. The effective diffusion coefficient showed a high linearity with initial concentration of copper ion.

Key words: Scoria, Adsorption, Heavy Metal, Copper, Cationic Exchange Capacity(CEC)

1. 서 론

최근 공장 폐수 및 생활 하수에 의한 수질오염 문제가 심각해지고 있어 이에 대한 시급한 대책이 요구되고 있다. 산업생산활동의 과정에서 배출되는 폐수에는 유해중금속을 함유하고 있어 적절한 처리없이 배출될 경우 그 피해가 우려된다. 특히 중금속은 폐수 등에 미량으로 함유되어 있더라도 먹이연쇄를 통한 농축효과로 인하여 생물체에 커다란 위해를 끼칠 수 있으며[1], 중금속으로 인해 유발되는 질병도 다양하다[2, 3].

제주도는 지역 특성상 주로 지하수를 음용수원으로 사용하고 있으며, 이에 따라 지하수의 오염방지를 통한 청정한 음용수원 확보에 많은 관심을 두고 있다. Davies와 Bennett[4]에 의하면 음용수를 통한 구리섭취량은 연수의 경우에 약 1.4 mg/day이고, 경수의 경우는 약 0.05 mg/day 정도이며, Manahan[5] 및 Murley[6]은 음용수내 구리의 최대허용농도에 대한 가이드라인을 3,000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 이하로 제시하였다. 구리는 일부 고등식물 및 미생물종에 대해 가장 유독한 금속중의 하나이며[7, 8], 포

유동물에 대해서도 비소 및 수은과 더불어 가장 높은 독성을 나타내는 것으로 알려져 있다[9].

중금속을 제거 또는 회수하기 위한 경제적이고 효과적인 기술 개발이 환경오염 방지와 부존자원의 재활용 견지에서 절실히 요구되고 있다. 폐수 중에 함유된 중금속의 제거 및 회수를 위한 방안으로는 자연증발, 막공정, 침전, 흡착, 이온교환수지법 등이 있다. 그러나 중금속 제거를 위한 재래식 공정은 대부분이 전처리 공정이 필요하고 2차오염이 발생하는 문제를 안고 있으며, 이온교환법 등은 고가이고 공정의 운영비용이 많이 소요되는 단점이 있다. 따라서 최근 이들 공정의 문제점을 해결하고 타 공정에 비해 경제적으로 유리한 흡착공정이 대안으로 제시되고 있다. 이에 대한 연구로써 무연탄, 활성탄, 규조토, 제올라이트 등을 흡착제로 한 연구[11], 생물질재료를 흡착제로 이용하는 연구[12-16] 및 발효 산업으로부터의 부산물이나 잉여슬러지 등의 폐 biomass를 이용하는 연구[17] 등과 같이 새로운 흡착제의 개발에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

제주도 전지역 특히 기생 화산지역에 널리 산재해 있는 scoria는 화산이 폭발할 때 분출된 여러 물질 가운데 다공질의 화산암, 화산모래, 기타 화산회 등이 혼합되어 있어 이러한 요건을 충족시킬 수 있는 흡착제

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

로 기대된다. 제주 scoria는 현재 타일, 벽돌 등의 건축재료, 말기나 난 등의 고형배지물질, 도자기의 유약재료 등 극히 일부에 응용되고 있다. 그러나 최근에는 콘크리트용 골재, 경량구조용 골재 등으로 활용성에 관한 연구[18, 19], 폐수 중 부유물질 제거[20] 및 중금속 흡착에 관한 연구[21] 등으로 scoria의 새로운 활용방안을 모색하고 있다.

본 연구에서는 화산지역이라는 제주도의 지형학적 특성 때문에 다량 산재해 있고 부존 천연자원의 활용이라는 측면에서 상당한 관심이 되고 있는 scoria의 다양한 물리화학적 특성을 고려하여 흡착제로서의 사용가능성을 검토하였다. 제주도의 대표적인 수개 지역에서 scoria를 채취하여 이들의 물리화학적 특성을 살펴보고, 구리를 흡착대상 중금속으로 하여 scoria의 종류, scoria 입자의 크기 및 양의 변화에 따른 흡착특성과 pH 변화에 따른 흡착특성을 살펴보았다. 또한 얻어진 실험 데이터로부터 흡착동온식, 흡착속도, 유효화산계수 등을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 실험재료

본 실험에서 중금속 흡착제로 사용한 scoria는 제주도 전 지역에 산재하고 있고, 지역 및 색깔에 따라 물리화학적 특성이 다르다. 따라서 대표적으로 5개 지역에서 채취하였으며, 시료 채취 지역 및 시료의 색깔은 Table 1과 같다.

이 5종의 scoria를 탈이온 증류수로 수회 세척한 후 이것을 105 °C에서 24시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후 scoria의 입자 크기를 35/80, 100/170 및 200+mesh의 크기로 분류하여 사용하였고, 평균 입경은 각각 0.270, 0.109 및 0.018 mm이었다.

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였다. 중금속 용액의 제조는 탈이온화 증류수로 표준원액을 5 mM로 조제한 후 각각 0.1-1.0 mM로 희석하여 사용하였다.

2-2. 실험방법

Scoria의 광물 조성은 Rigaku Max-3A의 X-ray diffractometer(XRD)를 사용하여 X-선 회절 실험을 하여 검토하였으며, 실험 조건은 Table 2와 같다.

Scoria의 화학성분은 Shimadzu MXF-2100의 fixed monochromator에 의한 multi-channel형식을 사용하는 multi-channel X-ray fluorescence spectrometer를 사용하여 전압 40 KV, 전류 30 mA의 조건에서 분석하였다.

Scoria의 표면적은 고전적인 BET 법[22]으로 N_2 가스를 사용하여 측정하였고, 양이온 치환용량(CEC)은 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 법[23]으로 측정하였다.

중금속 흡착 실험은 일정량의 scoria를 1 L 삼각 플라스크에 취하고

0.1-1.0 mM의 Cu 용액 500 mL를 가해 교반(200 rpm)하면서 회분실험을 행하였다. 시료는 일정 시간 마다 2 mL의 시료를 채취하여 이를 원심분리기(VS-4,000)를 이용하여 4,000 rpm 이상에서 10분동안 원심분리한 후 상등액을 중금속 농도 분석에 사용하였다. 이때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 20 °C의 일정 온도로 유지시켰다. Cu 이온의 농도는 원자흡광광도계(GBC 904AA)로 324.7 nm에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Scoria의 물리화학적 특성

본 실험에 사용된 scoria A, B, C, D 및 E의 X-선 회절 실험결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 scoria의 주결정상은 사장석(Plagioclase, Pl), 휘석(Pyroxene, Py), 자철석(Hematite, H)으로 이루어져 있음을 보여준다. 사장석은 Ca이 많은 anorthite, 휘석은 diopside가 주종을 이루었다. Anorthite는 조암광물로서 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 조성을 가지며 보통 albite결정이 0-10%, anorthite 결정이 90-100% 함유된 광물을 말한다. 휘석(pyroxene)은 인접한 4면체끼리 2개의 산소원자를 공유하는 규소 4면체의 단일 사슬로 된 결정구조를 갖고 있는데 Fig. 1에 나

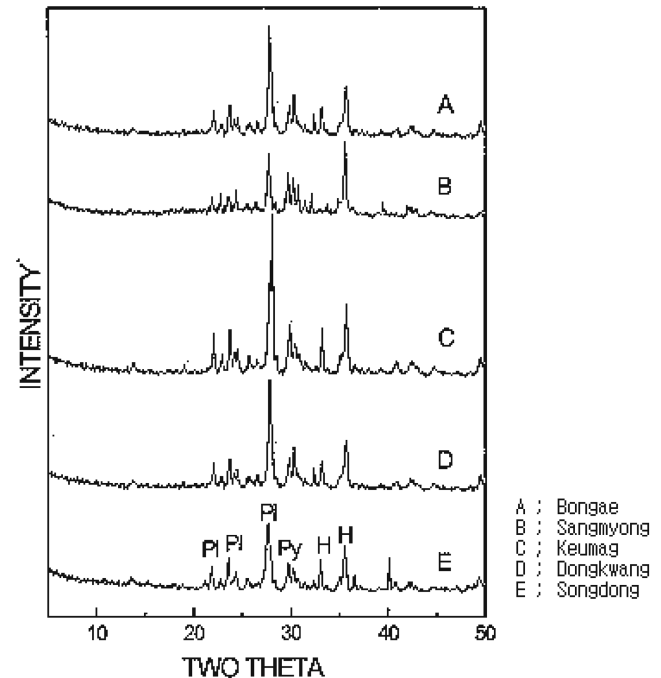


Fig. 1. XRD patterns of Jeju scorias used in this study(Pl, Plagioclase; Py, Pyroxene; H, Hematite).

Table 1. The sampling regions and colors of Jeju scorias

Symbol	Sampling region	Color
A	Ponggae-dong, Jeju-shi	Dark gray
B	Mangoreum, Sangmyong-ri, Hanlim-eup, Pukcheju-gun	Yellowish brown
C	Keumag-ri, Hanlim-eup, Pukcheju-gun	Reddish brown
D	Dongkwang-ri, Andeok-myun, Namcheju-gun	Reddish brown
E	Songdang-ri, Kujwa-eup, Pukcheju-gun	Reddish brown

Table 2. Analytical conditions for XRD

Target	Filter	Start angle	Stop angle	Voltage	Current	Scan speed	Step size
Cu	Monochromator	5°	50°	35 KV	30 mA	2°/min	0.050

Table 3. Chemical compositions of Jeju scorias

Scoria	Chemical composition (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI [#]
A	41.75	17.16	15.10	8.28	6.14	0.98	2.36	3.23	0.19	0.63	3.80
B	43.40	12.71	13.99	9.45	11.63	1.89	2.90	2.62	0.16	0.51	0.57
C	46.35	17.89	14.01	8.46	3.84	1.43	3.34	2.74	0.18	0.69	0.78
D	47.48	16.93	13.00	7.45	4.37	1.63	3.54	2.65	0.16	0.64	1.65
E	46.47	16.21	13.88	7.46	4.62	1.73	3.54	2.95	0.15	0.54	2.02

LOI[#]: Loss on ignition**Table 4. Surface area and CEC of Jeju scorias**

Scoria	Surface area(m ² /g)	CEC(meq/100 g)
A	99	6.12
B	53	3.36
C	32	3.08
D	81	4.12
E	88	4.35

탄산 것은 투회석(diopside)으로서 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 의 조성을 갖는다.

Fig. 1에서 확인은 안되었지만 제주 scoria에 포함된 것으로 알려진 감람석(olivine)은 금속을 함유하는 8면체 사슬이 독립된 SiO_4 4면체들을 연결하고 있는 사방정계결정구조를 가지며 보통 마그네슘 감람석(Mg_2SiO_4)과 철 감람석(Fe_2SiO_4)으로 나누어진다[24].

Table 3은 본 실험에 사용된 scoria의 화학분석 결과를 나타낸 것으로, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 70.1-77.4%로 scoria의 주요 구성 물질임을 알 수 있었다. 강열감량(LOI)는 주로 광물의 수분 함량 및 가연성 성분의 함량을 나타낸다.

Table 4는 본 실험에 사용된 scoria의 표면적과 양이온 치환용량(CEC, cation exchange capacity)를 나타낸 것으로, scoria A의 표면적과 CEC는 각각 99 m²/g, 6.12 meq/100 g으로 다른 scoria에 비해 높음을 알 수 있다. 이러한 특성은 중금속 흡착능이 다른 scoria에 비해 높게 나타날 것으로 예측된다.

3.2. Scoria의 흡착 특성

Fig. 2는 scoria의 종류에 따른 흡착특성을 살펴본 결과로써, pH 4, 5 및 pH를 조정하지 않은 용액에서 평형 흡착량을 비교한 것이다. pH를 조정하지 않은 용액의 경우 초기 pH는 5.30-5.45의 범위에 있었고, 흡착 평형 후는 5.28-5.43의 범위에 있었다. 그림에서 보여지는 바와 같이

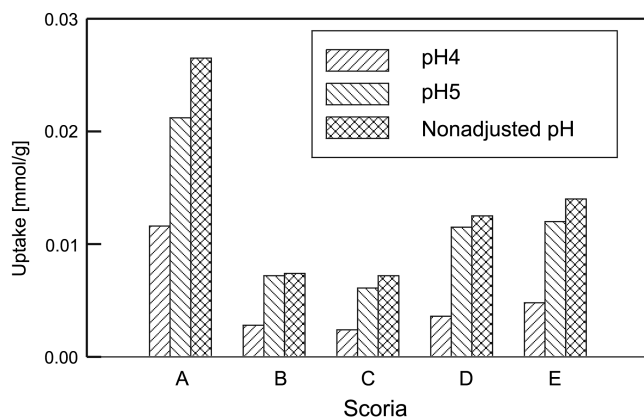


Fig. 2. Comparison of copper ion uptake with scoria species at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c)(scoria concentration: 5.0 g/500 mL; particle size: 200/+mesh; copper ion concentration: 0.4 mM).

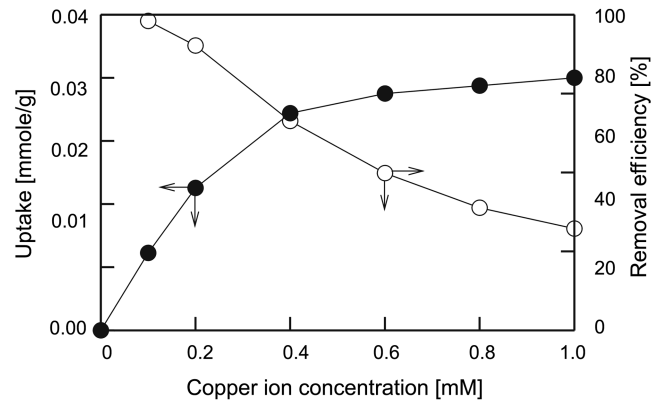


Fig. 3. Effect of initial solution concentration on the adsorption of copper ion by scoria A at nonadjusted pH(scoria concentration: 5.0 g/500 mL; particle size: 200/+mesh).

각 scoria에 대한 Cu^{2+} 이온의 평형 흡착량은 pH에 관계없이 A가 가장 높았으며, $A > E > D > B > C$ 의 순이었다. 이 결과는 scoria A, B, C, D, E에 대한 각 양이온 치환용량(CEC) 및 각 표면적의 감소와 같은 경향이였다. 즉 CEC 또는 표면적이 클수록 Cu^{2+} 이온의 평형 흡착량은 증가하였다.

Fig. 3은 용액 중에 함유된 Cu^{2+} 이온의 초기 농도 변화에 따른 제거율 및 scoria의 단위 무게당 Cu^{2+} 이온의 흡착량의 변화를 나타낸 그림이다. Cu^{2+} 용액의 초기 농도가 높을수록 Cu^{2+} 이온의 제거율은 낮아지나 scoria의 단위 무게당 Cu^{2+} 이온의 흡착량은 증가하였다.

Scoria의 입자 크기에 따른 중금속 이온의 흡착능을 살펴보기 위하여 중금속 Cu^{2+} 이온의 초기 농도를 0.4 mM, scoria A의 양을 5.0 g으로 일정하게 하고서 입자의 크기를 35/80, 100/170 및 200/+mesh의 3분류

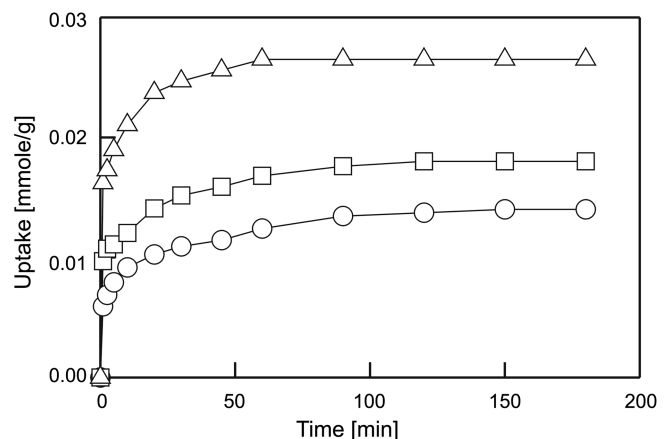


Fig. 4. Uptake profiles with particle size for the adsorption of copper ion by scoria A at nonadjusted pH(size: ○; 35/80 mesh, □; 100/170 mesh, △; 200/+mesh, scoria concentration: 5.0 g/500 mL).

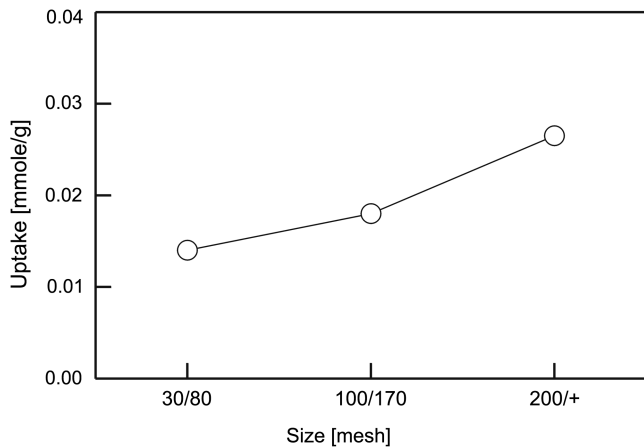


Fig. 5. Effect of particle size on uptake of copper ion by scoria A at nonadjusted pH(scoria concentration: 5.0 g/500 mL; initial heavy metal concentration: 0.4 mM).

로 달리하여 중금속 이온의 시간에 따른 농도 변화와 평형 흡착량의 실험결과를 Fig. 4와 5에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 입자가 작을수록 중금속 이온의 흡착이 보다 신속하게 진행되고(Fig. 4), 흡착량이 증가함을 알 수 있다(Fig. 5).

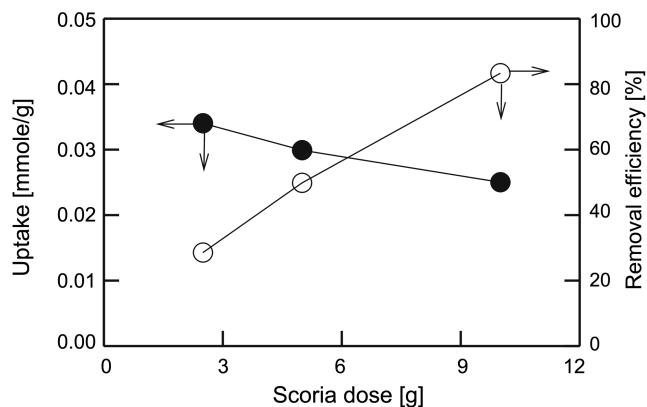


Fig. 6. Effect of scoria concentration on the uptake of copper ion by scoria A(particle size: 200/+mesh; copper ion concentration: 0.6 mM).

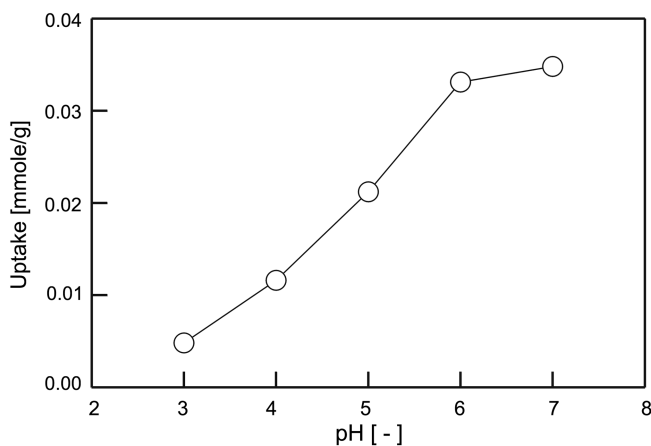


Fig. 7. Effect of pH on the uptake of copper ion by scoria A(scoria concentration: 5.0 g/500 mL; particle size: 200/+mesh; initial copper ion concentration: 0.4 mM).

이는 입자 크기가 작을수록 표면적이 증가하므로 흡착량과 흡착 속도가 상승하는 것으로 사료된다. 또한 입자 크기가 작을수록 scoria 표면에서 새공 내의 흡착 부위까지 확산 거리가 짧아져서 중금속 이온과의 접촉 기회가 증가하여 흡착량과 흡착 속도가 함께 증가하는 것으로 사료된다. 이 결과는 천연 제올라이트를 이용한 NH_4^+ 이온 교환 반응에서 입자의 크기가 작을수록 NH_4^+ 이온의 이온 교환 속도 및 이온 교환 용량이 증가하였다는 Song 등[25]의 결과와 일치하였다.

Fig. 6은 Cu^{2+} 의 초기 농도 0.6 mM에 대해 scoria A의 양을 2.5 g, 5.0 g 및 10.0 g으로 변화시킨 경우의 흡착량 및 제거율을 살펴본 결과이다. 그림에서 보면 scoria의 양이 많아질수록 구리 이온의 제거율은 높아지나 흡착량은 감소하였다.

Fig. 7은 구리이온용액의 pH를 달리한 경우에 scoria A에 의한 흡착능을 살펴본 결과로서, pH 변화에 따른 구리 이온 흡착량의 변화가 대단히 크다는 것을 알 수 있다. 즉, pH가 감소할수록 구리 이온의 흡착량은 감소하였고, pH가 증가할수록 높은 흡착량을 나타내었다. 이는 낮은 pH에서는 높은 농도로 존재하는 H^+ 이온이 scoria의 흡착 부위에 구리 이온과 경쟁적으로 흡착하기 때문인 것으로 사료된다.

3.3. 흡착 등온선

본 실험에서 사용한 scoria에 의한 구리 이온의 흡착 반응에서 흡착 평형 관계식을 얻기 위하여 일반적으로 폐수 중의 특정 물질이 흡착제에

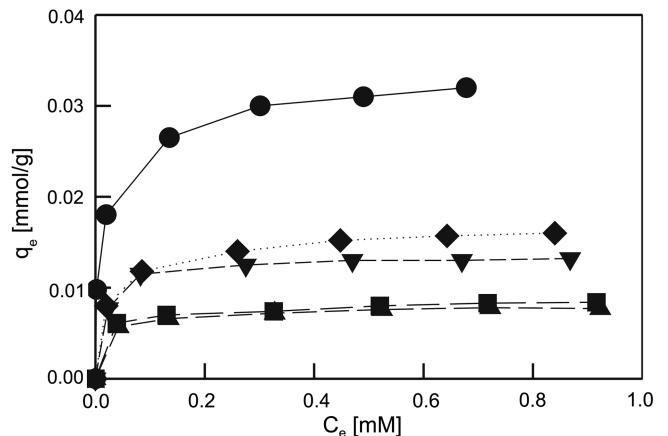


Fig. 8. Copper ion adsorption isotherms for scorias A(●), B(■), C(▲), D(▼) and E(◆) at nonadjusted pH(c(scoria concentration: 5.0 g/500 mL; particle size: 200/+mesh).

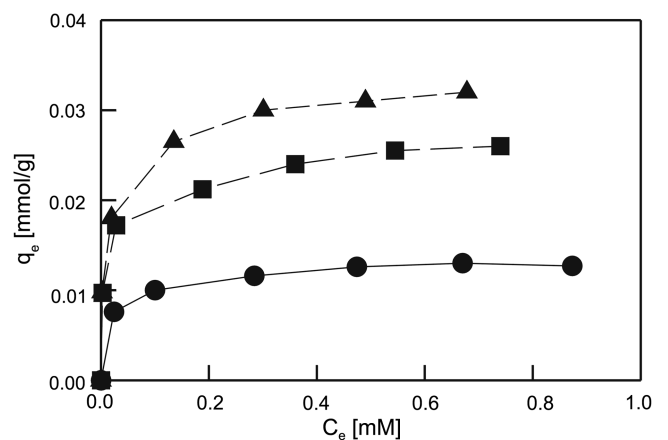


Fig. 9. Adsorption isotherms of copper ion at different pH values for scoria A(scoria concentration: 5.0 g/500 mL; particle size: 200/+mesh; pH 4(●); pH 5(■); nonadjusted pH(▲)).

Table 5. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for adsorption of copper ion by scorias A, B, C, D and E at nonadjusted pH

Scoria	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	K	1/n	r ²	q _{max} (mmole/g)	b	r ²
A	0.0304	0.207	0.978	0.0298	267.30	0.945
B	0.0085	0.102	0.988	0.0081	72.68	0.891
C	0.0079	0.098	0.981	0.0074	52.01	0.969
D	0.0151	0.171	0.983	0.0138	53.52	0.960
E	0.0173	0.186	0.976	0.0155	52.01	0.969

의해 흡착 제거되는 양을 나타내는 Freundlich 흡착 모델식 및 Langmuir 흡착 모델식에 적용하여 검토하였다.

Fig. 8은 scoria의 종류에 따른 흡착등온선을 나타낸 것이며, Fig. 9는 pH 변화에 따른 흡착등온선을 나타낸 것이다. 이들 실험결과를 Freundlich 식과 Langmuir 식에 적용하여 구한 흡착 파라미터를 Table 5에 표시하였다. pH를 조정하지 않은 Cu 용액의 pH는 5.3-5.0이었으나 이 용액에 scoria A, B, C, D, E를 넣자마자 pH는 각각 6.2-5.2, 6.2-5.2, 6.1-5.1, 6.3-5.3, 6.3-5.2로 크게 증가하였다. 이는 scoria 자체의 pH가 7.4-7.6으로 약 알칼리성을 나타내기 때문이다. 그러나 흡착평형 후는 pH가 각각 6.3-5.2, 6.3-5.2, 6.2-5.1, 6.4-5.3, 6.4-5.2로 거의 변화가 없었다. Table 5에서 r²을 비교해보면 scoria에 의한 구리 이온 흡착능은 Freundlich 흡착 모델식 또는 Langmuir 흡착 모델식으로 표현할 수 있으나 Freundlich 흡착 모델식이 보다 나은 적합성을 보임을 알 수 있었고, scoria 사이의 흡착용량(K) 및 최대흡착량(q_{max})은 pH에 관계없이 A>E>D>B>C의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 특히 scoria A는 다른 scoria에 비해 높은 흡착능을 보임을 알 수 있었는데, 이는 다른 scoria에 비해 높은 표면적(99 m²/g) 및 CEC(6.12 meq/100 g)에 기인하는 것으로 사료되었다.

3.4. 흡착속도

중금속 흡착에서 흡착 평형 연구와 더불어 흡착제에 의한 흡착속도도 고려되어야 하는데, 이것은 일반적으로 흡착등온모델은 흡착 평형에 도달하였을 때의 제거 가능한 최대 흡착량과 중금속에 대한 친화도를 제공하지만, 공정에서 적용시 장치나 운영비에 직접적인 영향을 미치는 접촉 시간을 결정하는데 필요한 단위시간당 scoria의 중금속 제거량에 대한 자료는 제공해 주지 못하기 때문이다.

흡착속도는 중금속의 초기농도를 0.1-1.0 mM로 바꾸어 가며 각 중금속 농도에서 일정시간 동안 흡착된 양을 구하여 초기속도법[26]으로 계

Table 6. Adsorption rates of copper ion for scorias A, B, C, D and E at nonadjusted pH

Scoria	Adsorption rate, r _{ad} [mmole/g · min]
A	0.00379C ₀ /(0.28680+C ₀)
B	0.00122C ₀ /(0.06949+C ₀)
C	0.00078C ₀ /(0.08175+C ₀)
D	0.00078C ₀ /(0.07256+C ₀)
E	0.00148C ₀ /(0.09904+C ₀)

산하였다.

Fig. 10은 scoria의 종류에 따른 흡착속도를 구한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 각 scoria에 의한 흡착속도(단위 시간당 scoria의 단위무게당 흡착량), r_{ad}는 초기농도에 대해 Table 6과 같이 나타낼 수 있었다. 초기속도법에 의해 구한 각 scoria의 Cu²⁺이온의 흡착속도는 초기농도 1.0 mM일 때를 기준으로 비교하여 보면 scoria A의 흡착속도는 0.00295 mmole/g · min으로 다른 scoria의 흡착속도 0.00072-0.00135 mmole/g · min에 비해 2.2-4.1배 빨리 흡착됨을 알 수 있었다. 또한, 이를 이용하여 scoria A, B, C, D, E의 Cu²⁺이온에 대한 흡착제로서의 능력을 흡착속도를 이용하여 비교하여 보면, 초기농도 1.0 mM로 10 min 동안 운전할 경우에 흡착량은 각각 0.0295, 0.0073, 0.0072, 0.0114, 0.0135 mmole/g으로써 Table 5에서의 최대흡착량(q_{max})의 값과 대체로 비슷한 경향을 나타내었다.

3.5. 유효확산계수

일반적으로 Boyd 등[27]에 의한 회분식 반응기 해석방법인 확산저항 이론을 적용하여 용액 중에 들어 있는 구리이온이 흡착제 입자 내로의 확산과정을 관찰해보면 흡착과정은 액측 경막확산과 입자내 세공확산 및 흡착반응 등 3단계로 생각할 수 있다. 여기서 흡착반응은 매우 빠르게 일어난다고 가정하면 세공확산저항과 액측 경막확산저항이 총괄 흡착속도를 지배하게 된다고 할 수 있다. Boyd 등[27], Helfferich[28] 및 Weber와 Morris[29]는 일반적으로 물질전달저항이 무시될 정도로 충분히 교반(180 rpm 이상)을 해줄 경우에는 액측 경막저항이 무시되고 세공확산이 유효속단계가 된다고 하였으며, 이에 대한 물질수지 결과식을 나타내면 다음과 같다[30].

$$q_t/q_e = 6/r(D_L t/\pi)^{1/2} \quad (1)$$

$$q_t = 6 q_e / r(D_L t/\pi)^{1/2} = k(t)^{1/2} \quad (2)$$

$$\text{단, } k = 6q_e / r(D_L/\pi)^{1/2}$$

세공확산이 유효일 경우에는 식 (2)의 q_t와 (t)^{1/2}간의 관계를 도식하면 직선관계가 얻어지게 된다. 이 영역에서의 기울기(k)와 기울기로부터 계산한 유효확산계수를 Table 7에 나타내었다.

유효확산계수의 농도 의존성을 검토하기 위하여 scoria의 종류에 대해 초기농도 변화에 따른 유효확산계수의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 유효확산계수는 초기농도 변화와 평형농도에 대해 거의 직선관계를 가지고 있음을 알 수 있었다.

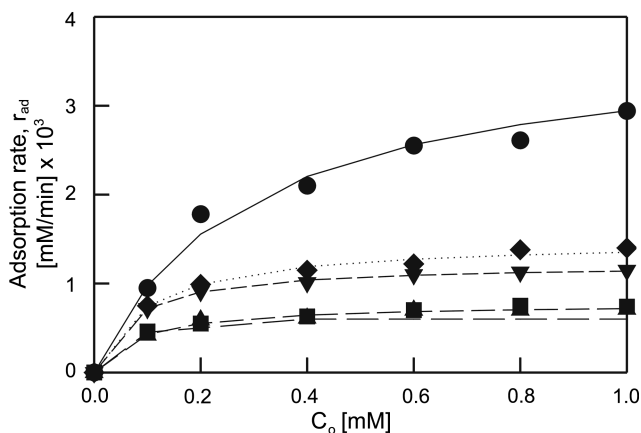


Fig. 10. Comparison of adsorption rate of copper ion among scorias A (●), B(■), C(▲), D(▼) and E(◆) at nonadjusted pH(scoria concentration: 5.0 g/500 mL; scoria size : 200/+mesh).

Table 7. Effective diffusion coefficients on initial copper ion concentration for various scorias at nonadjusted pH

Scoria	Initial concentration(mM)	k	$D_L(\text{cm}^2/\text{sec})$	Scoria	Initial concentration(mM)	k	$D_L(\text{cm}^2/\text{sec})$
A	0.1	0.2656	3.32×10^{-10}	D	0.1	0.4167	8.18×10^{-10}
	0.2	0.4750	1.06×10^{-9}		0.2	0.4621	1.01×10^{-9}
	0.4	0.5563	1.46×10^{-9}		0.4	0.5606	1.48×10^{-9}
	0.6	0.6125	1.77×10^{-9}		0.6	0.6061	1.73×10^{-9}
	0.8	0.6625	2.07×10^{-9}		0.8	0.6439	1.95×10^{-9}
	1.0	0.7250	2.48×10^{-9}		1.0	0.6818	2.19×10^{-9}
B	0.1	0.3810	6.83×10^{-10}	E	0.1	0.3750	6.62×10^{-10}
	0.2	0.5119	1.23×10^{-9}		0.2	0.4875	1.12×10^{-9}
	0.4	0.5714	1.54×10^{-9}		0.4	0.5313	1.33×10^{-9}
	0.6	0.6190	1.80×10^{-9}		0.6	0.5750	1.56×10^{-9}
	0.8	0.6429	1.95×10^{-9}		0.8	0.6250	1.84×10^{-9}
	1.0	0.6548	2.02×10^{-9}		1.0	0.6375	1.91×10^{-9}
C	0.1	0.3590	6.07×10^{-10}				
	0.2	0.5128	1.24×10^{-9}				
	0.4	0.6154	1.78×10^{-9}				
	0.6	0.6667	2.09×10^{-9}				
	0.8	0.7051	2.34×10^{-9}				
	1.0	0.7308	2.51×10^{-9}				

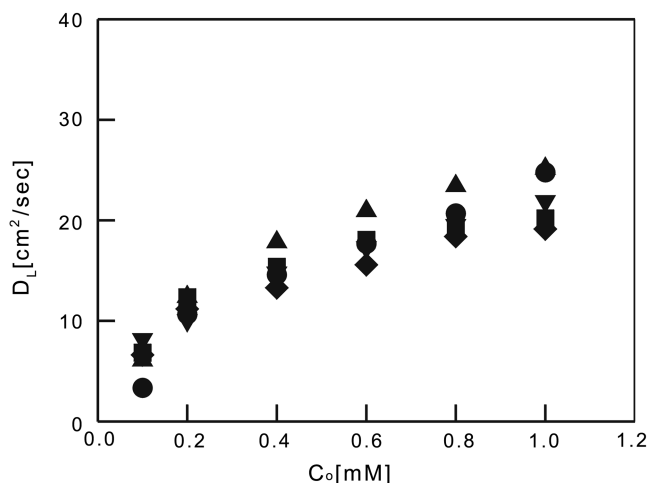


Fig. 11. Dependence of initial copper ion concentration on effective diffusion coefficient for various scorias at nonadjusted pH[scoria concentration: 5.0 g/500 mL; particle size: 200/+mesh; scoria: A(●), B(■), C(▲), D(▼) and E(◆)].

4. 결 론

제주도의 지형학적 특성 때문에 다량 산재해 있는 scoria를 중금속 흡착제로서의 이용 가능성을 검토하기 위하여 대표적으로 제주시 봉개 지역(A), 북제주군 한림읍 상명 지역(B), 북제주군 한림읍 금악 지역(C), 남제주군 안덕면 동광 지역(D), 북제주군 구좌읍 송당 지역(E) 등 5개 지역에서 scoria를 채취하여 이들 scoria를 사용하여 Cu^{2+} 이온에 대해 흡착 특성을 검토하였다.

Scoria의 종류에 따른 구리 이온의 흡착량은 $A > E > D > B > C$ 의 순으로 증가하였으며, 양이온 치환용량(CEC) 또는 표면적이 높을수록 구리 이온의 흡착량은 증가하였다. Scoria의 입자 크기가 작을수록 표면적이 증가함으로써 구리 이온의 흡착량 및 흡착속도가 증가하는 것으로 나타났다. Scoria의 양이 많아질수록 Cu^{2+} 의 제거율은 증가하였으나, 단위 무게당 흡착량은 감소하였다. 그러나, 구리 이온의 초기농도가 증가함

에 따라서는 구리이온의 흡착량이 증가하였다. 용액 중의 pH에 따라 존재하는 H^+ 이온과 구리 이온과의 흡착 부위에 대한 경쟁적인 흡착에 기인하여 pH가 증가할수록 높은 흡착량을 나타내었다. 유효확산계수는 초기 구리 이온의 농도에 대해 거의 직선성을 나타내었다.

사용기호

- b : constant related to the energy of net enthalpy of adsorption
- C_e : copper ion concentration in solution at equilibrium [mg/L]
- C_o : initial ion copper concentration in solution [mg/L]
- D_i : diffusion coefficient [cm^2/min]
- K : indicator of sorption capacity
- k : rate constant [$\text{mg/g} \cdot \text{min}$]
- $1/n$: adsorption intensity
- q_e : amount of copper adsorbed per unit weight of adsorbent at equilibrium [mg/g]
- q_{max} : amount of copper adsorbed per unit weight of adsorbent [mg/g]
- q_t : amount of copper adsorbed per unit weight of adsorbent with time [mg/g]
- r : particle radius [cm]
- r_{ad} : initial adsorption rate of copper [$\text{mg/g} \cdot \text{min}$]
- t : adsorption time [min]

참고문헌

- Volesky, B., May-Philips, H. A. and Holan, Z. R.: *Biotech. & Bioeng.*, **41**, 826(1993).
- Hoffman, D. J. Ratter, B. A., Burton, G. A. Jr. and Cairns, J. Jr.: "Handbook of Ecotoxicology", CRC press, Inc.(1995).
- Weis, P. and Weis, J. S.: "The Developmental Toxicology of Metals and Metalloids in Fish," In Metal Ecotoxicology Concepts & Applications(Ed.), 145(1991).
- Davies, D. J. A. and Bennett, B. G.: "Exposure Commitment Assessments of Environmental Research Centre," London(1983).
- Manahan, S. E.: "Environmental Chemistry," Lewis, Chelsea, MI, 5th

- edition(1991).
6. Murley, L.: "Pollution Handbook, National Society for Clean Air and Environmental Protection," Brighton(1992).
 7. Kabata-Pendias, A. and Pendias, H.: "Trace Elements in Soils and Plants," CRC Press, Boca Raton(1984).
 8. Train, R. E.: "Quality Criteria for Water," Castle House, London(1979).
 9. Bowen, H. J. M.: "The Environmental Chemistry of the Elements," Academic Press, London(1979).
 10. EPA: "Recovery of Metals from Sludges and Wastewaters," EPA/600/S2-91/041, 548-028/40080, No. 127(1991).
 11. Murakami, Y.: "New Developments in Zeolite Science and Technology," Proceedings of 7th International Zeolite Conference, Tokyo(1981).
 12. Miyamoto, T., Sugitani, M., Ito, H., Kondo, T. and Inakaki, H.: *J. Soc. Fiber Sci. Tech., Japan*, **34**, T16(1978).
 13. Randall, J. M., Bermann, R. L., Garrett, V. and Waiss, A. C. Jr.: *Forest Proc. J.*, **24**, 80(1974).
 14. Larsen, V. J. and Schierup, H. H.: *J. Environ. Qual.*, **10**, 188(1981).
 15. Kimura, M., Yamashida, H. and Komata, J.: *Bunseki Kagaku*, **305**, 400(1986).
 16. Jeong, S. H., Kam, S. K. and Lee, M. G.: *J. of Kor. Environ. Sci. Soc.*, **2**(4), 357(1993).
 17. Ahn, K. H. and Suh, K. H.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **1**, 841(1995).
 18. Bu, C. R. and Kim, S. W.: *Jour. of Ind. Res.*, **17**, 90(1980).
 19. Hong, S. C.: *Archit. Inst. of Kor.*, **20**(71), 9(1976).
 20. Lee, M. G., Kang, J. H. and Kang, Y. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 731(1992).
 21. Lee, M. G. and Suh, K. H.: *J. of Kor. Environ. Sci. Soc.*, **5**(2), 195(1996).
 22. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W.: "Adsorption, Surface Area and Porosity," 2nd ed., Academic Press, London(1982).
 23. Page, A. L.: "Methods of Soil Analysis(2nd ed.), Part 2, Chemical and Microbiological Properties," Am. Soc. Agron. Inc., Soil Soc. Am. Inc., Madison, Wisconsin, USA(1985).
 24. Yoon, J. S.: *Bull. Mar. Res. Inst. Cheju Nat. Univ.*, **19**, 25(1995).
 25. Song, C. S., Kim, H. J. and Jeong, T. H.: *Jour. of Kor. Solid Waste & Wastewater*, **12**(3), 75(1998).
 26. Fogler, H., Ralf, E. and Wilken, R. D.: *Water Res.*, **27**(2), 237(1993).
 27. Boyd, G. E., Schubert, J. and Adamson, A. W.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2836(1947).
 28. Helfferich, F.: "Ion Exchange," McGraw-Hill, New York, NY(1962).
 29. Weber, W. J. and Morris, J. C.: *J. San. Eng. Div., Am. Soc.*, **89**, SA2, 31(1963).
 30. Yim, G. and Kim, Y. W.: *J. KSWPRC*, 15(1989).