

Gibbsite 를 이용한 대체 차수재 개발타당성 연구

- Batch Test를 통한 흡착실험을 중심으로 -

A Feasibility Study on the Development of Admixed Liner Using Gibbsite and Clay

현 재 혁(Jae-Hyuk Hyun)
이 상 현(Sang-Hyun Lee)
이 지 훈(Ji-Hoon Lee)

충남대학교 환경공학과
충남대학교 환경공학과
한국원자력연구소

요약/Abstract

본 연구는 혼합차수재 개발의 일부로 알루미늄 셋쉬 제작공정에서 산업 부산물로 생산되고 있는 gibbsite 와 자연 생성물인 점토광물(Na-벤토나이트)의 흡착능을 조사한다.

연구결과는 다음과 같이 몇 가지로 요약할 수 있는데,

- 1) 구리, 카드뮴, 니켈, 페놀등의 흡착은 12 시간에서 48 시간 이내로 비교적 신속히 평형을 이루었다.
- 2) 흡착은 표면현상으로 흡착의 속도와 범위는 흡착제의 비표면적과 밀접한 관계가 있다.
- 3) Gibbsite 와 bentonite 표면에서 중금속의 흡착현상은 Freundlich 등온흡착식 보다 Langmuir 등온흡착식의 적용이 보다 타당하였다.
- 4) 페놀의 경우 N 값이 1 에 가까운, 즉 선형 등온흡착식과 유사한 Freundlich 식이 흡착해 석에 유리하였다.
- 5) 중금속과 페놀은 다음 순서로 더 많은 흡착제거가 이루어 졌다.

흡착제 : $2\mu\text{m-Al(OH)}_3$ > 혼합시료 > $12\mu\text{m-Al(OH)}_3$ > Na-벤토나이트 > $30\mu\text{m-Al(OH)}_3$

This study investigates the adsorption capacity of the gibbsite and the clay on the development of admixed liner. The gibbsite is produced as a by-product in the pretreatment

process for cleaning and coloring of Aluminum sash.

From the study, following conclusions were obtained:

- 1) The adsorption of metals such as Cu(II), Cd(II), and Ni(II) and phenol on gibbsite and bentonite was equilibrated rather quickly(12~48 hrs).
- 2) The rate and extent of adsorption is a function of surface area the adsorbent having.
- 3) The Langmuir isotherm is found to be more suitable than Freundlich isotherm for the adsorption analysis of heavy metals on gibbsite and bentonite.
- 4) In case of phenol, Freundlich isotherm, whose N value is close to 1, i.e., close to linear isotherm, is more fit to describe the adsorption on gibbsite and bentonite.
- 5) The amount of metals and phenol adsorbed is found to be in the following order :
Adsorbent : $2\mu\text{m-Al(OH)}_3 > \text{Mixed Solid} > 12\mu\text{m-Al(OH)}_3 > \text{Na-Bentonite} > 30\mu\text{m-Al(OH)}_3$

서론

1992년 국내에서 발생한 일반폐기물 처분의 경우 소각은 1.6 %, 그 나머지 약 98 % 는 매립에 의존하며, 특정 폐기물의 경우 재활용 39.3 %, 소각 9.2 %, 매립 34.2 %¹⁾ 등으로 폐기물 처분에 관한 한 매립은 큰 비중을 차지하고 있다. 일반적으로 매립지의 관리운영에 있어 주요한 요소로는 생성가스와 더불어 침출수가 있으며, 이 침출수의 관리는 토양과 지하수 오염을 방지하는 중요한 기술중의 하나이다.

한편, 폐기물 매립장에는 매립 폐기물로부터 흘러나온 침출수가 주변지층이나 지하수 층으로 이동하는 것을 방지하기 위하여 차수재 (liner)를 설치하게 되는데, 미국을 비롯한 지하수의 이용이 수자원의 중요한 위치를 차지하는 선진외국에서는 폐기물 매립장에 여러 가지의 인공 또는 자연차수재가 실제 현장여건에 적합하게 설계 또는 사용되고

있지만^{2, 3, 4)} 국내에서는 점토와 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE: High Density Poly-Ethylene)의 사용 외에는 기타 다른 차수재가 사용된 예는 거의 없다.

HDPE 는 침출수 이동을 효과적으로 차단시킬 수 있으나, 취급 부주의로 시공시 구멍이나 균열이 발생하면 침출수를 차단시킬 수 없는 단점도 가지고 있으며, 점토의 경우 재료취득이 HDPE 에 비해 용이하지는 못하지만 투수율이나 침출수내의 오염물질 흡착 제거 능력이 좋은 장점을 지니고 있다.

Kaolinite, Illite 그리고 Smectite 같은 점토광물과 더불어 여러 가지 형태의 광물들 (Gibbsite, Goethite, Hematite etc.) 은 중금속이나 기타 미량원소의 흡착에 있어 점토보다도 뛰어난 능력을 지니고 있으며^{5, 6, 7)} 이 같은 광물들이 점토와 혼합되어 차수재로 쓰일 경우, 효과적인 침출수 관리를 기대할 수 있을 뿐 아니라, 나아가서는 매립지의 면적 축소, 운영비 절감은 물론 매립지 수명 연장까지도 가능하다. 또한 이같은 금속광물 구

입시에는 폐기물로 방치되고 있는 Gibbsite를 활용함으로써 경비부담도 크게 줄일 수 있는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 알루미늄 샷시 제작의 세척공정 (Pickling Process)에서 폐기물로 배출되는 Gibbsite를 점토와 혼합하여 차수재의 품질 개선뿐 아니라, 폐기물의 재활용 그리고 천연 차수재의 보조재로서 금속 광물의 역할에 관한 기초자료 제공과 이로 인한 매립지의 수명연장과 주변토양, 지하수 오염방지를 그 목적으로 한다.

사용시료

본 연구에서 차수재로 사용하여 흡착실험을 시행할 Gibbsite는 그림 1에서 처럼 알루미늄 샷시 세척공정 (동양강철(주)대전공장)에서 발생한 것을 이용하였으며, 점토는 팽창성과 수밀성이 좋은 국내산 Na-벤토나이트로 하였다.

Gibbsite (Al(OH)₃)

산업 폐기물로 발생하는 Gibbsite (Al(OH)₃)는 표 1에서와 같은 성분분포⁸⁾를 나타내었다. 이 표에 의하면 불순물로 Na, Si가 검출되었지만 전체 함량에서 6% 이하를 차지하고 있어 대체로 순수한 Al(OH)₃임을 알 수 있으며, 흡착실험을 위해 Ball Milling Machine(TYPE A-3)을 사용, 분쇄하여 평균 입자크기를 3종류로 하였으며 분쇄조건과 시료의 평균 입도 분포는 표 2와 그림 2에 나타내었다.

Table 1 : Chemical Composition of Gibbsite (Al(OH)₃)

Element	Al	Na	Si
Wt(%)	94.6	3.7	1.7

Table 2 : Milling Condition for Gibbsite

분쇄 조건	
Ball 종류	∅ 5 Alumina Ball
Ball 량	1000 g
사용된 분말 량	3000 g
증류수 량	6000 g
회전속도	600 rpm
Milling Time	0 hr, 0.67 hr, 18 hr

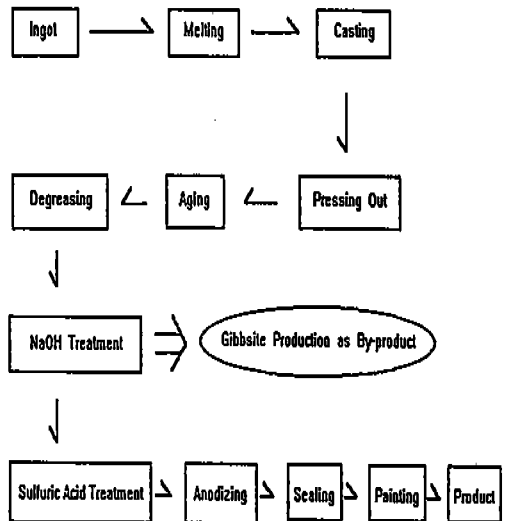
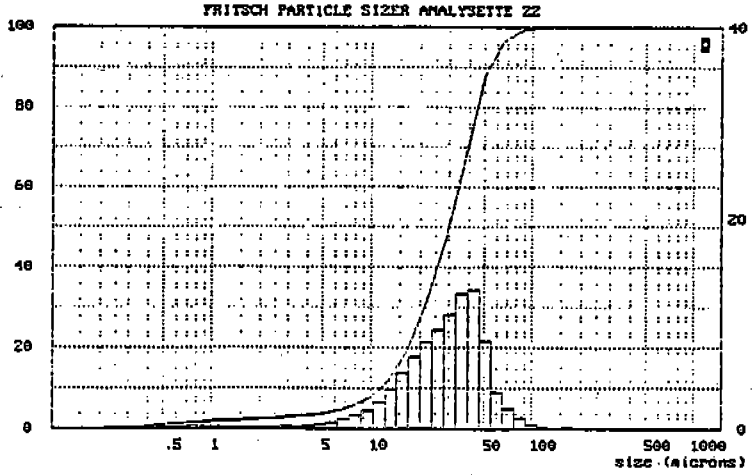
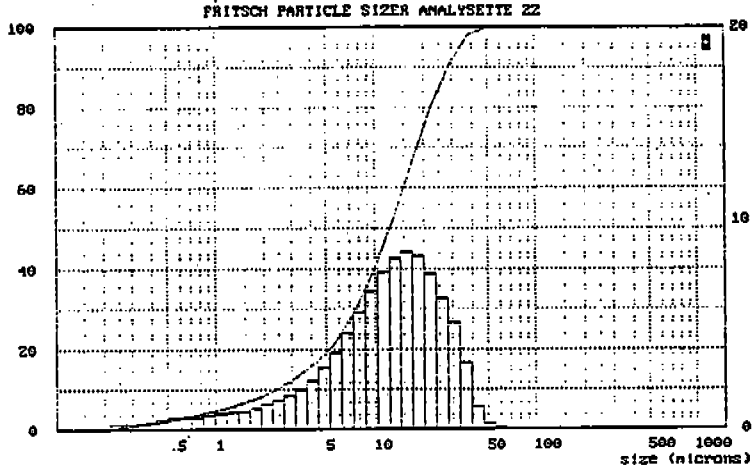


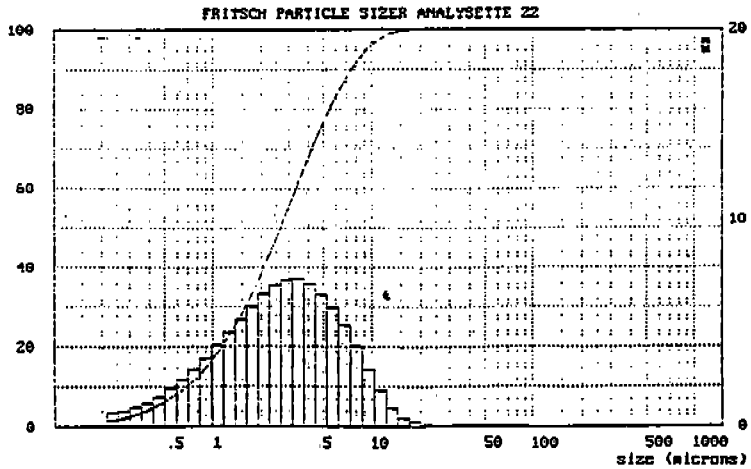
Figure 1 : Process of Aluminum Sash Fabrication



1 1206 Al(OH)3-RAW



1 1213 Al(OH)3-40minute Milling Al2O3(S), 600RPM



1 1216 Al(OH)3-18hours Milling Al2O3(S), 600RPM

Figure 2 : Particle Size Distribution of Gibbsite (Milling Time : 0, 0367, 18 hr)

한편 그림에는 나타나 있지 않으나 평균 입자 크기와 비표면적을 비교해 보면 입자크기가 $30\mu\text{m}$ 에서 $2.7\mu\text{m}$ 로 감소함에 따라 $0.566\text{ m}^2/\text{cc}$ 에서 $4.019\text{ m}^2/\text{cc}$ 로 약 7배 정도 증가함을 알 수 있으며, 이같은 비표면적의 증가는 흡착의 증가와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다.

Bentonite

종래의 요업이나 건설자재, 농업용 비료 등에 주로 사용되던 점토광물은 산업이 발달됨에 따라 점토광물의 이용도가 다양화되고 있다. 점토광물은 크게 규산점토 광물(Layer Silicates)과 산화점토 광물(Oxide Minerals)로 나눈다⁹⁾. 규산점토 광물에 속하는 것들로 는 Illite, Smctite, Vermiculite, Kaolinite 등이 있으며 산화 점토 광물에는 주로 철 또는 알루미늄 산화물 등이 속한다

일반적으로 벤토나이트는 Smectite 로

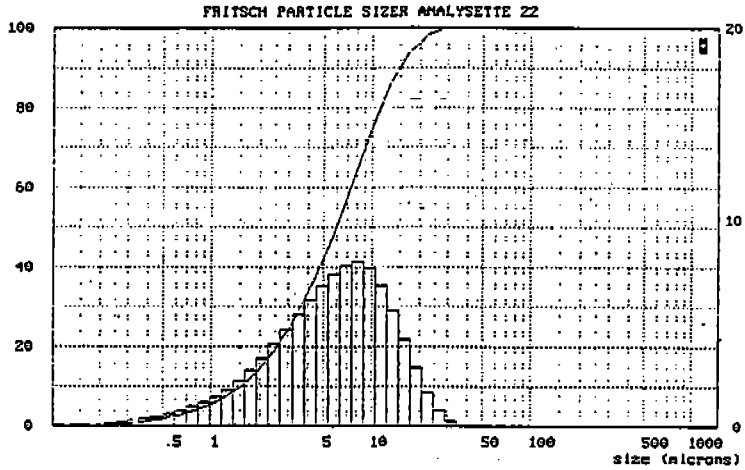
구성된 상용성있는 자연매질로서 전세계생산량이 약 500 만톤을 넘으며,¹⁰⁾ 교환성 양이온인 Na 가 풍부한 Na-벤토나이트, Ca 나 Mg 가 많은 Ca-벤토나이트, Mg-벤토나이트 등이 있다.

본 연구에서 흡착제로 사용된 벤토나이트는 수중에서 현저하게 팽윤하는 성질의 국내시판용 (동해화학 주식회사 제품) Na-벤토나이트를 사용하였으며 시료의 입도 분포는 그림 3 에 나타내었다.

흡착실험용 시료의 입자크기, 입도 분포 그리고 표면적을 표 3 에 요약하여 나타내었다. 이 표에 나타난 각 시료의 분쇄시간 산정은 뚜렷한 3 종류의 gibbsite 평균 입도 분포를 위해 예비실험 거친후 최종적으로 얻어진 결과이다. 한편, 평균 입도 분포 및 비표면적 분석은 Laser Particle Sizer (FRIS-TCH PARTICLE SIZER ANALYSETTE 22)로 분석하였다.

Table 3 : Particle Size Distribution of Samples for Adsorption Experiments

Sample Name	시 료 성 상	평균 입도 분포	Surface Area (m^2/cc)	분 쇠 시 간	비 고
$30\mu\text{m}-\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$30.1\mu\text{m}$	0.5660	0 hr	*Mixed Solid 는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Sample 2)와 Bentonite를 1:1 (Wt%) 로 혼합한 시료임
$12\mu\text{m}-\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$12.29\mu\text{m}$	1.3836	0.67 hr	
$2\mu\text{m}-\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$2.66\mu\text{m}$	4.0194	18 hr	
Na-Bentonite	Na-Bentonite	$5.95\mu\text{m}$	1.9268	-	
Mixed Solid	$\text{Al}(\text{OH})_3 +$ Bentonite	-	-	-	



1 1254 BENTONITE

Figure 3 : Particle Size Distribution of Na-Bentonite

시험방법

중금속에 대한 대부분의 흡착관련 연구는 자연상태나 오염된 상태보다 높은 농도를 가지고 연구 시행되어졌으며 이러한 농도에서는 일반적으로 Cu(II), Ni(II), Cd(II) 같은 중금속들은 pH 에 의해 산성영역에서는 금속의 양이온으로 용해되어 있고 중성 또는 알칼리성의 영역에서는 물에 난용성의 Metal Hydroxides 나 Metal Carbonates로 존재하여 주화합종의 분포가 달라진다.¹¹⁾ 그림 4는 용액속의 pH 와 양이온 금속들의 용해도의 상관관계를 나타낸 도표¹²⁾ 로 Cu(II) 의 경우 약 pH 7 에서 대부분의 구리가 침전하여 제거됨을 알 수 있다. 그러므로 흡착보다 침전에 의한 것이 착화합물을 형성하지 않은 Cu(II) 이온의 제거에 우세함을 알 수 있다.

한편 자연수계나 폐수 또는 매립지 침출수에서의 유기 혹은 무기 화합물이 금속이

온에 대한 착화제로 작용하여 금속이온들은 이들 리간드와 경쟁적으로 착물을 형성한다. 이러한 자연수나 폐수에서의 금속 착화합물은 낮은 농도의 중금속 처리공정에 필요한 화학적 침전처리 공법을 대신하는 처리기술로 현재 활발하게 연구되고 있는 흡착처리 공정에서의 중금속 제거에 큰 영향을 나타내고 있다.

따라서 본 연구에서는 매립지 주변환경과 침출수의 중금속들이 유기 화합물들과 착화합물 형성을 고려하여 금속이온과 강한 수용성 착이온을 형성하는 EDTA(Ethylenediaminetetraacetate)를 사용, 흡착실험을 시행하였다. EDTA 는 일반적으로 6자리 리간드로서 작용하고, 거의 정량적으로 금속과 몰비가 1 : 1 인 착염을 형성하므로¹³⁾ 흡착 실험에 사용된 EDTA 의 농도도 대체로 2가 양이온 금속과 몰농도 비로 1 : 1 반응함을 기준으로 하여 투입하였다.

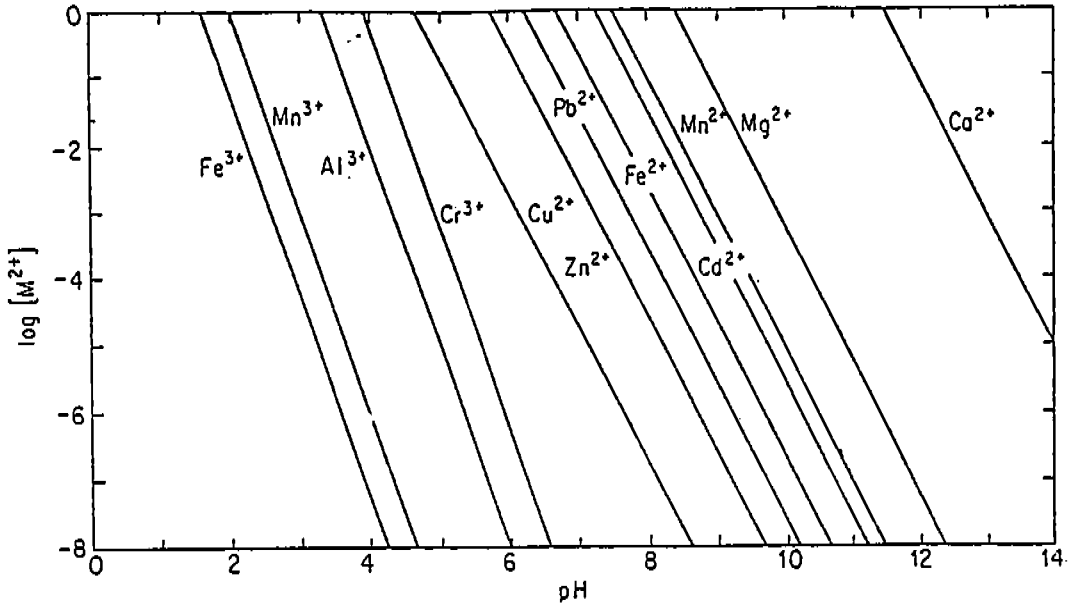


Figure 4 : Logarithmic Concentration Diagram showing the Solubility of Various Metallic Hydroxides.

시료는 주재료 Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 의 평균 입도 분포에 따라 각각 $30.1 \mu\text{m}$, $12.29 \mu\text{m}$, $2.66 \mu\text{m}$ 의 3 종류로 분류하여 흡착제로 실험하였으며 상대적인 흡착능 비교를 위해 국내산 Na-헨토나이트 및 $12.29 \mu\text{m}$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 Na-헨토나이트를 혼합한 시료(총 5종)를 가지고 일정량의 차수재와 오염대상 물질을 넣어 일정시간 반응후 용액에서 제거된 오염물의 양을 측정하는 회분식 방법(Batch mode)으로 흡착능을 시험하였으며, 시험에 사용된 피흡착 대상물질로는 폐전지에서 흔히 발생되는 중금속으로 구리(Cu), 니켈(Ni), 카드뮴(Cd) 그리고 유기오염 물질인 페놀로 제한하여 시행하였다.

구리(Cu), 니켈(Ni), 카드뮴(Cd)의 표준원액은 농도의 오차를 최소한으로 줄이기 위해 원자흡광 분석용으로 시판되는 Junsei Chemical社의 표준시약 (1000 ppm, factor

0.99 at 25°C) 을 5, 10, 20, 50, 100 ppm 으로 희석하여 EDTA 와 몰비 1:1 로 반응시켜 사용하였으며, 페놀은 Standard Methods 5530 D. 에 의거 표준용액 1 g/l 를 제조한 후 실험시 일정농도로 희석하여 사용하였다.

실험은 그림 5 와 같이 우선 초기농도 20 mg/l 을 가지고 0 ~ 72 시간 동안 반응시킨 후 7 회의 시료분석을 실시, 흡착평형 도달시간을 결정하였다. 500 ml 반응기 내에 흡착제양을 일정하게 하면서 용액의 농도를 달리하는 방법 (Constant soil-to-solution ratio isotherm, CSI) 으로 오염 대상물질 농도 5, 10, 20, 50, 100 mg/l 을 가지고 『흡착제 : 용액 = 3 g : 300 ml (W/V)』의 비율로 흡착제를 투입하였다.

흡착실험 동안 용액의 pH 는 7.0 ± 0.2 , 온도 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하였으며, 200 회/분 왕복운동을 하는 향은 진탕기 (Vision KMC-

1205 SWI)에서 72 시간 반응후 시료를 채취, 원심분리기 (Heraeus Labofuge A 2500)를 4000 rpm 으로 회전시켜 고액분리 과정을 거친 후 액상에 남아있는 농도를 환경오염공정시험법¹⁴⁾ 및 Standard Methods¹⁵⁾에 따라 전처리를 시행한 후 ICP 로 분석하였다. 또한 흡착능 평가는 등온흡착식 Freundlich isotherm 와 Langmuir isotherm을 이용하여 비교, 분석하였다.

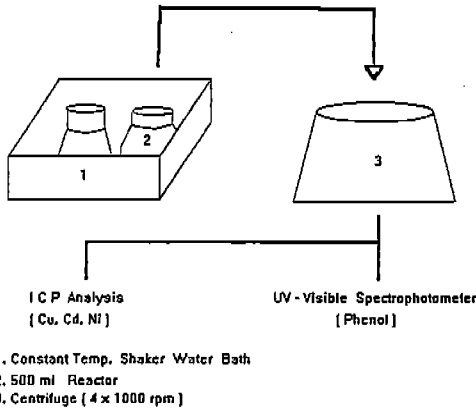


Figure 5 : Schematic Diagram of Experiment Apparatus

실험결과 및 고찰

중금속에 대한 흡착실험

Freundlich 와 Langmuir 등온흡착식인 식(1)과 식(3) 으로 흡착실험 결과를 비교 고찰하였으며 흡착능 평가를 위한 예비실험으로 평형도달시간을 추정하는 Equilibrium Test의 결과는 그림 6 에 도시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 각 금속별 평형상태 도달시간은 약간의 차이는 있으나 대체로 24 시간을 전후로 평형이 이루어져 비교적 짧은

시간에 평형에 도달하는 것을 알 수 있다. 한편, 그림 6 은 입자크기 30 μ m 의 Gibbsite 의 경우만을 나타냈으나 12 μ m , 2 μ m Gibbsite와 벤토나이트 그리고 혼합시료 (mixed solid)도 24 시간 전후로 평형이 이루어짐이 실험결과로 도출되었다.

오염물질 제거율 측면에서 Equilibrium Test를 해석하면 중금속 초기농도 20 mg/l, 30 μ m-Al(OH)₃ 의 경우, 72 시간 후 구리는 9.04 %, 카드뮴 7.5 %, 니켈 7.7 % 의 제거율이 나타난 반면에 2 μ m-Al(OH)₃ 의 경우는 이것보다 약 3.4 ~ 4 배정도 높은 26.4~33.5 % 의 제거 경향을 보여 표 3 에 나타난 바와같이 입경이 작을수록 단위 무게당 흡착제의 표면적 증가와 더불어 비례적으로 오염물질 제거율이 상승함을 나타내고 있다.

또한 Na-벤토나이트 의 경우, 분석한 모든 중금속에 대해 9.1 ~ 10.9 % 의 제거효율을 나타내어 같은 평균 입자크기를 가지는 Gibbsite와 비교하여 보면 열등한 흡착 제거 능력을 가진것을 알 수 있다. 이것은 오염물질의 흡착제거 정도가 흡착제의 표면적 뿐만 아니라 흡착물질의 특성에도 의존함을 나타내고 있다.

* Freundlich Isotherm

$$X / M = K C^{1/n} \quad \text{--- (1)}$$

(1) 식을 변형하면

$$\text{Log} (X/M) = 1/n \text{ Log} C + \text{Log} K \quad \text{-- (2)}$$

* Langmuir Isotherm

$$\frac{X}{M} = \frac{a \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad \text{--- (3)}$$

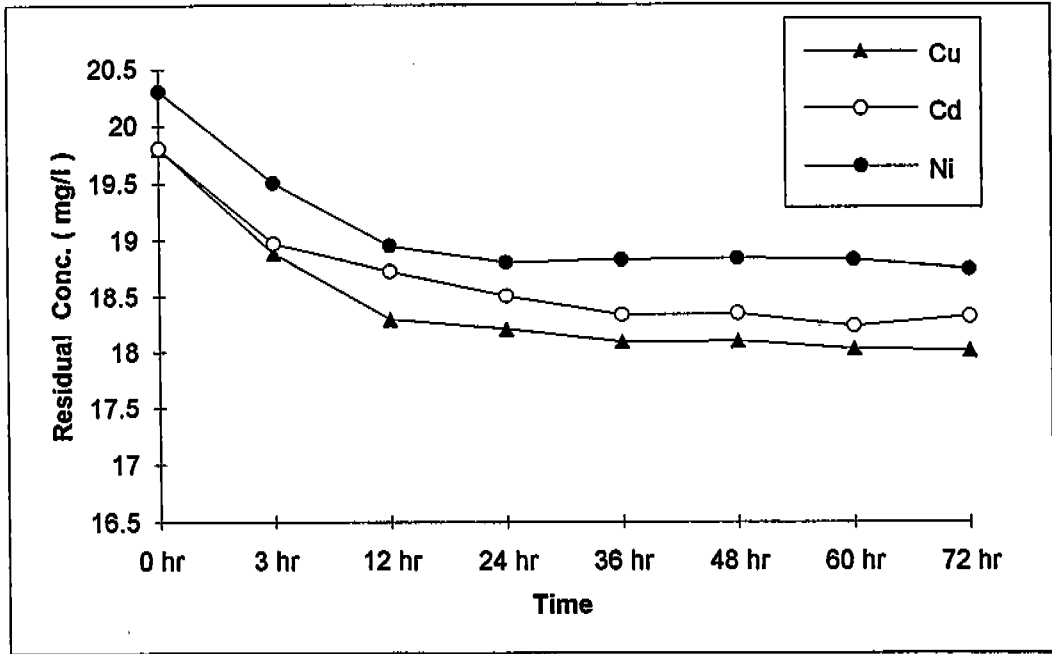


Figure 6 : Equilibrium Test (30µm-Gibbsite)

(3) 식을 변형하면

$$\frac{C}{X/M} = \frac{C}{a} + \frac{1}{a \cdot b} \quad (4)$$

- X = 흡착된 용질량 (g)
- M = 흡착제 중량 (g)
- C = 평형 농도 (mg/l)
- a, b, n, K = 경험적 상수

그림 7 과 8 은 식(2) 와 (4)를 이용하여 금속 착화합물의 30µm Gibbsite 흡착을 Freundlich 와 Langmuir 등은 흡착식으로 보여주고 있다. 또한 본 그림들을 그리기 위한 흡착능 평가결과는 표 4 에 나타나 있고 각 등은 흡착식의 계수는 표 5 에 요약하였다.

표 4 에 나타난 Isotherm 을 통하여 흡착제거 되는 중금속의 경향을 살펴보면 구리

의 흡착제거가 카드뮴이나 니켈보다 모든 초기농도에서 우세한 것으로 나타났다. 일반적으로 착화합물을 형성하지 않은 금속이온의 흡착에서는 이온반경이 큰 금속일수록 흡착되는 경향이 우세¹⁶⁾ (Ni : 0.78, Cu : 0.96, Cd : 1.03)하다고 하지만 본 연구결과에서는 이온반경의 영향과는 관계없이 Cu(II) >> Cd(II) ≥ Ni(II) 의 순으로 흡착 순위가 결정되었으며, Cd(II) 와 Ni(II)의 비교에서는 Cu(II) 와는 달리 미세한 차이를 보이는 것으로 나타났다. 한편, 이러한 흡착순위가 착화합물을 형성하지 않은 금속이온의 일반적인 경향을 보이지 못한 것은 금속이온이 EDTA 와 착화합물을 형성함으로써 나타나는 영향으로 추정할 수 있다.

또한 Freundlich등은 흡착식을 계수로 흡착현상을 해석하여 보았다. 北川¹⁷⁾ 은 1/n

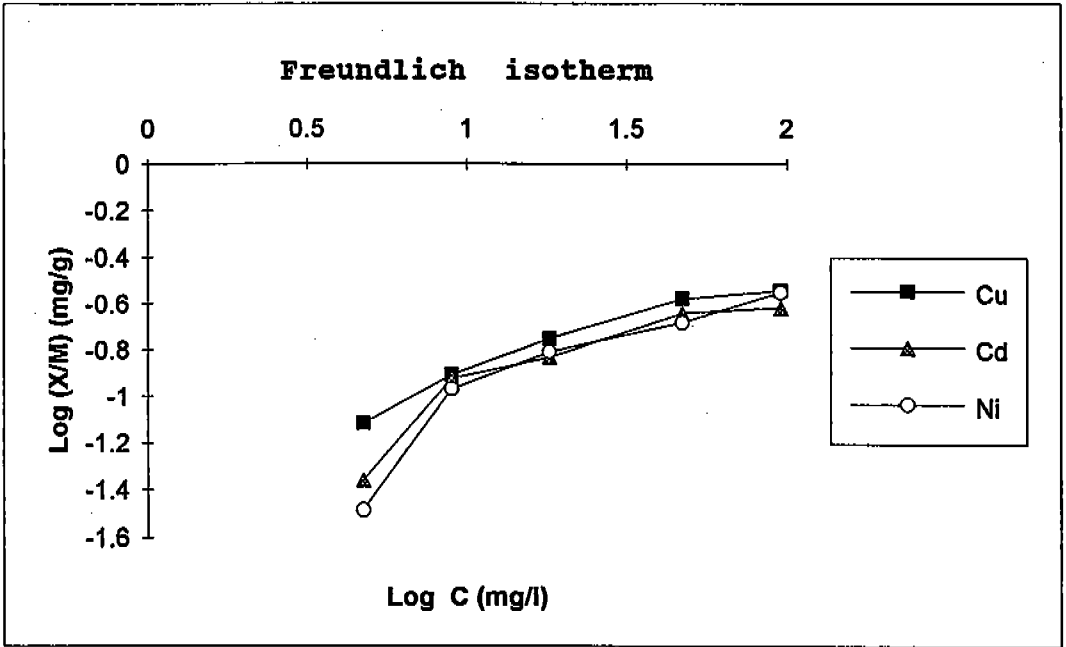


Figure 7 : Freundlich isotherm for 30µm-Gibbsite

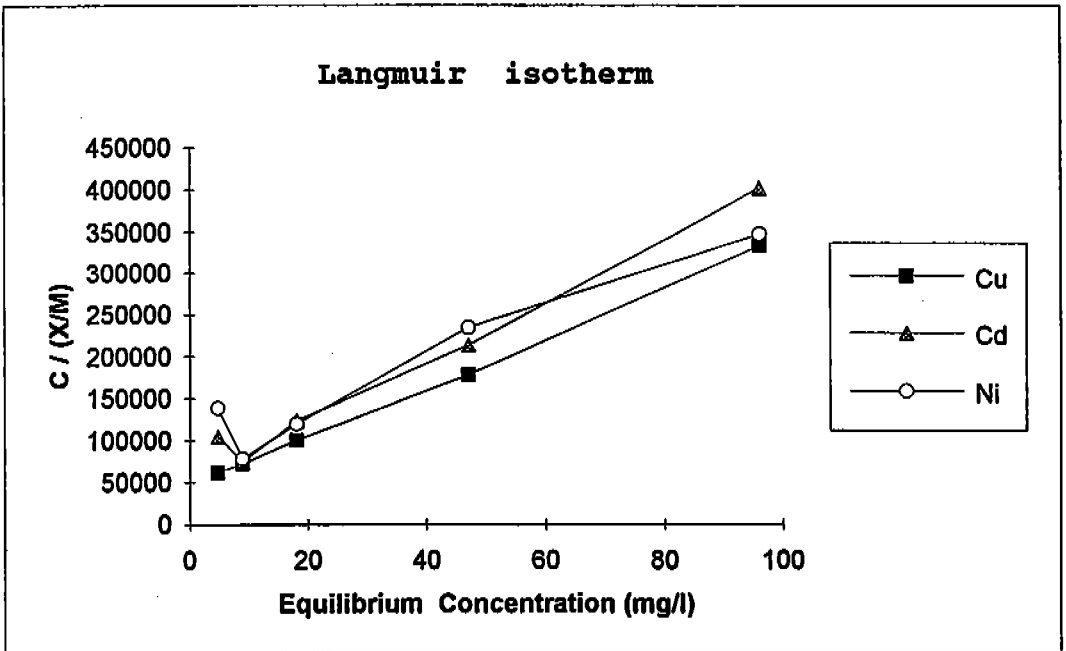


Figure 8 : Langmuir isotherm for 30µm-Gibbsite

Table 4 : Adsorption Capacity for Cu(II), Cd(II), and Ni(II)

SPEC. Sample	Copper (II)			Cadmium (II)			Nickel (II)		
	Initial (mg/l)	Final (mg/l)	X / M (mg/g)	Initial (mg/l)	Final (mg/l)	X / M (mg/g)	Initial (mg/l)	Final (mg/l)	X / M (mg/g)
Gibbsite (Al(OH) ₃) 30 μm	5.51	4.74	0.077	5.05	4.61	0.044	4.90	4.57	0.033
	10.20	8.96	0.124	10.1	8.90	0.120	9.50	8.42	0.108
	19.80	18.01	0.179	19.8	18.32	0.140	20.3	18.74	0.156
	49.70	47.06	0.264	51.2	48.91	0.229	51.2	49.11	0.209
	98.90	96.02	0.288	100.3	97.87	0.243	101.3	98.47	0.283
Gibbsite (Al(OH) ₃) 12 μm	5.21	4.19	0.102	5.19	4.27	0.092	5.24	4.29	0.095
	10.42	8.56	0.186	10.37	8.60	0.177	10.34	8.59	0.175
	20.17	17.25	0.292	20.31	18.01	0.230	20.12	17.84	0.228
	51.08	47.06	0.402	50.21	47.12	0.309	50.49	47.24	0.325
	101.2	96.73	0.447	100.4	96.81	0.359	100.9	97.31	0.359
Gibbsite (Al(OH) ₃) 2 μm	4.94	2.89	0.205	4.88	2.89	0.199	4.86	2.98	0.188
	9.87	6.21	0.366	9.83	6.77	0.306	9.97	7.07	0.290
	19.80	13.17	0.663	19.87	14.01	0.586	19.83	14.59	0.524
	50.04	35.48	1.456	49.43	37.07	1.236	49.72	37.83	1.189
	98.43	77.98	2.045	98.72	82.37	1.635	98.72	82.01	1.626
Na- Bentonite 6 μm	5.10	4.30	0.080	5.21	4.63	0.058	5.06	4.45	0.061
	9.80	8.51	0.129	9.80	8.53	0.127	9.72	8.48	0.124
	20.40	18.17	0.223	19.7	17.89	0.181	19.5	17.66	0.184
	51.10	47.99	0.311	49.0	46.05	0.295	48.9	45.98	0.292
	100.8	97.17	0.363	98.7	95.47	0.323	101.3	97.87	0.343
Gibbsite 12 μm + Na- Bentonite	6.42	4.77	0.165	5.11	3.42	0.169	5.56	3.02	0.254
	13.29	10.47	0.282	10.42	8.35	0.207	10.57	7.59	0.298
	21.38	17.30	0.408	21.24	18.04	0.320	22.31	18.49	0.382
	58.94	51.70	0.724	51.63	47.12	0.451	52.13	47.03	0.510
	107.20	99.17	0.803	109.38	104.08	0.530	104.21	98.61	0.560

값이 0.1 ~ 0.5 이고 K 값이 클수록 양호한 흡착제라고 주장하였는데, 이런 점을 감안하여 표 5 에 나타난 상수들과 비교하여 보면 차수재로 사용될 Gibbsite나 Na-벤토나이트는 대단히 양호한 흡착제로는 평가될 수

없다. 그러나 현재 폐기물로 발생되는 Gibbsite가 완전한 결정구조의 형태가 아니라 는 점과 EDTA 같은 Chelating agent의 영향 등을 고려한다면 천연 차수재로 사용되는 벤토나이트에 비해 월등한 흡착물질로 사료

Table 5 : Parameters for Freundlich and Langmuir isotherm

시 료		변 수	Freundlich isotherm			Langmuir isotherm		
			Correlation Coeff. (r)	1 / n	Log K	Correlation Coeff. (r)	1 / a	1 / a·b
Gibbsite (Al(OH) ₃) 30 μm	Cu(II)	0.973	0.438	-1.350	0.99	2968.30	45452.31	
	Cd(II)	0.918	0.512	-1.543	0.99	3392.38	62629.65	
	Ni(II)	0.920	0.612	-1.697	0.97	2674.16	87999.85	
Gibbsite (Al(OH) ₃) 12 μm	Cu(II)	0.960	0.461	-1.196	0.99	1918.37	29248.82	
	Cd(II)	0.956	0.409	-1.206	0.99	2458.66	33132.87	
	Ni(II)	0.961	0.409	-1.201	0.99	2448.49	31950.79	
Gibbsite (Al(OH) ₃) 2 μm	Cu(II)	0.996	0.718	-1.001	0.99	301.04	14513.85	
	Cd(II)	0.992	0.668	-1.019	0.98	406.79	16541.87	
	Ni(II)	0.994	0.690	-1.077	0.97	381.30	19047.25	
Na-Bentonite 6 μm	Cu(II)	0.976	0.487	-1.349	0.99	2304.20	43466.21	
	Cd(II)	0.955	0.545	-1.486	0.99	2466.73	54364.7	
	Ni(II)	0.968	0.541	-1.472	0.99	2335.55	54540.8	
Gibbsite 12 μm + Na-Bentonite	Cu(II)	0.984	0.533	-0.577	0.99	977.57	24810.16	
	Cd(II)	0.989	0.358	-0.450	0.99	1688.12	22447.99	
	Ni(II)	0.993	0.241	-0.198	0.99	1675.55	12256.5	

된다. 그리고 전체 분석에서 기울기 1/n 이 0.24 ~ 0.72 의 범위로 나타났는데, 일반적

으로 기울기의 역수는 흡착제 단위무게당 완전한 포화에 필요한 피흡착제의 중량을 나타

내므로 기울기가 급하면 급할수록 고농도의 오염물질 제거효율이 좋으나 광범위한 물질에 대한 흡착능은 떨어진다고 생각할 수 있다.¹⁸⁾

한편 흡착은 표면현상(Surface phenomenon)이다. 그러므로 흡착의 속도와량은 이용된 고체표면적의 함수가 된다. 본 연구결과, 수용액에서 구리, 카드뮴, 니켈의 제거율을 고찰하여 보면 초기농도 5 mg/l 의 경우 $30\mu\text{m-Al(OH)}_3$ 에서 구리 14%, 카드뮴 8.7%, 니켈 6.7 % 의 제거율을 보였다. 그러나 이보다 표면적이 7 배나 큰 $4.02\text{ m}^2/\text{cc}$ 의 $2\mu\text{m-Al(OH)}_3$ 경우에는 구리 41.5%, 카드뮴 40.8%, 니켈 38.7% 로 평균 4 배정도 증가한 제거율을 나타내어 Gibbsite에 의한 중금속의 흡착제거는 입도 분포가 미세한 방향 「 $30\mu\text{m-Al(OH)}_3 \Rightarrow 12\mu\text{m-Al(OH)}_3 \Rightarrow 2\mu\text{m-Al(OH)}_3$ 」 으로 증가하는 추이를 나타내었다. 이것은 흡착제의 입경이 작을수록 단위무게당 비표면적이 증가하기 때문이다.

중금속의 농도에 따른 제거특성을 구리에 대한 mixed solid 로 한정하여 고찰하면 비교적 초기농도가 저농도인 5, 10 mg/l 에서는 25.7%, 21.2% 의 높은 제거율을 나타내지만 50, 100 mg/l 인 경우는 12.3%, 7.5% 로 약 2 ~ 3 배정도의 낮은 제거율을 나타내었다. 이것은 니켈과 카드뮴 그리고 실험에 사용된 5 종의 흡착제 모두에서 나타나는 공통된 경향으로 오염농도가 낮을수록 충분한 흡착제거가 이루어짐을 알 수 있다.

또한 흡착제의 특성에 따른 Gibbsite 와 Na-벤토나이트 그리고 mixed solid 의 흡착제거 경향을 초기농도 10 mg/l 의 구리로 한정하여 비교하여 보면 $12\mu\text{m-Al(OH)}_3$ 에

서는 17.9%, 벤토나이트 13.2%, mixed solid 21.2% 로 나타나 혼합시 흡착제거가 우세하였다. 이러한 경향은 구리 뿐아니라 카드뮴과 니켈에서도 동일하게 나타나는 경향으로 Gibbsite 단독으로 차수재에 사용되는 것보다 점토와 혼합할 경우 차수재 및 흡착제로서 성능이 향상됨을 실험으로 확인하였다.

한편 표 5 에 나타난 자료를 종합적으로 고찰하여 보면 흡착제에 의한 각종 EDTA-Metal 착화합물들의 제거가 흡착현상임을 알 수 있는데 이것은 모든 분석에서 상관계수 "r" 값이 0.9 이상으로 선형 관계식에 상당한 신뢰도를 보여줌으로 입증되었다. 또한 등온흡착식의 적용 타당성을 상관계수만으로 단순비교할 경우에는 Freundlich, Langmuir 등온흡착식 모두 적용가능하나 본 연구 결과에서는 Langmuir 등온흡착식이 상대적으로 적용 타당성이 약간 더 높은 것으로 나타났다.

유기오염물에 대한 흡착평형 실험

일반적으로 폐놀이라 함은 폐놀(석탄산) 및 각종 폐놀화합물을 말한다. 이들의 용도는 방부제, 소독제 이외에 농약, 합성수지 등 각종 제품원료로 이용되며, 오염의 심각성 측면에서는 일정농도 이상 하수관에 유입되면 악취가 발생되며 특히 상수원에 오염될 경우 상수처리시 사용하는 염소와 반응하여 강한 악취를 발생시켜 사용자로 하여금 심미적인 거부감을 유발한다.

본 연구에서 각 흡착제에 대한 흡착능

평가를 위해 중금속 실험과 동일하게 그림 9의 결과로 나타나는 Equilibrium Test를 시행하였다. 초기 페놀 농도 110 mg/l에서의 흡착제별 제거율을 살펴보면 30 μ m-Al(OH)₃ 경우 72 시간후 15.6%, 12 μ m-Al(OH)₃ 19.4%, 2 μ m-Al(OH)₃ 52.4%, Na-벤토나이트 18.7%, 그리고 mixed solid 에서는 20.4%로 나타나 「 2 μ m-Al(OH)₃ > mixed solid > 12 μ m-Al(OH)₃ > Na-벤토나이트 > 30 μ m-Al(OH)₃ 」의 제거경향을 나타내었다. 특히, 2 μ m Gibbsite의 경우 벤토나이트 보다도 약 3 배정도의 높은 제거효율을 보이고 있다. 한편, 평형상태 도달시간은 입자의 크기에 따라 약간의 차이는 있으나 중금속 흡착평형 시간과 보다는 약간 긴 약 48 시간을 전후로 평형이 이루어졌다.

그림 10 ~ 11에 나타난 Isotherm을 비교하여 보면 Langmuir 식의 상관계수 "r" 값이 0.7 이하로 나타났으며 이에 반하여 Freundlich 식에서는 모든 시료에서 0.96 이상으로 나타나 페놀에 대한 흡착제거 현상은 중금속 실험에서와는 달리 Langmuir 식 보다는 Freundlich 식이 더 적당한 것으로 밝혀졌다. 표 6은 그림 10과 11을 나타내기 위한 페놀의 흡착능 결과를 보여주고 있으며, 표 7을 보면 1/n 값이 0.868 ~ 1.103으로 n의 값이 1에 가까움을 나타낸다. n이 1인 경우, 앞의 (1)식에서 X/M = KC가 되어 흡착제에 의해 제거되는 피흡착제의 양은 피흡착제 평형농도에 비례하는 선형등온 흡착식을 나타내는데 본 실험을 통하여 본 페놀의 흡착은 선형등온 흡착식에 유사한

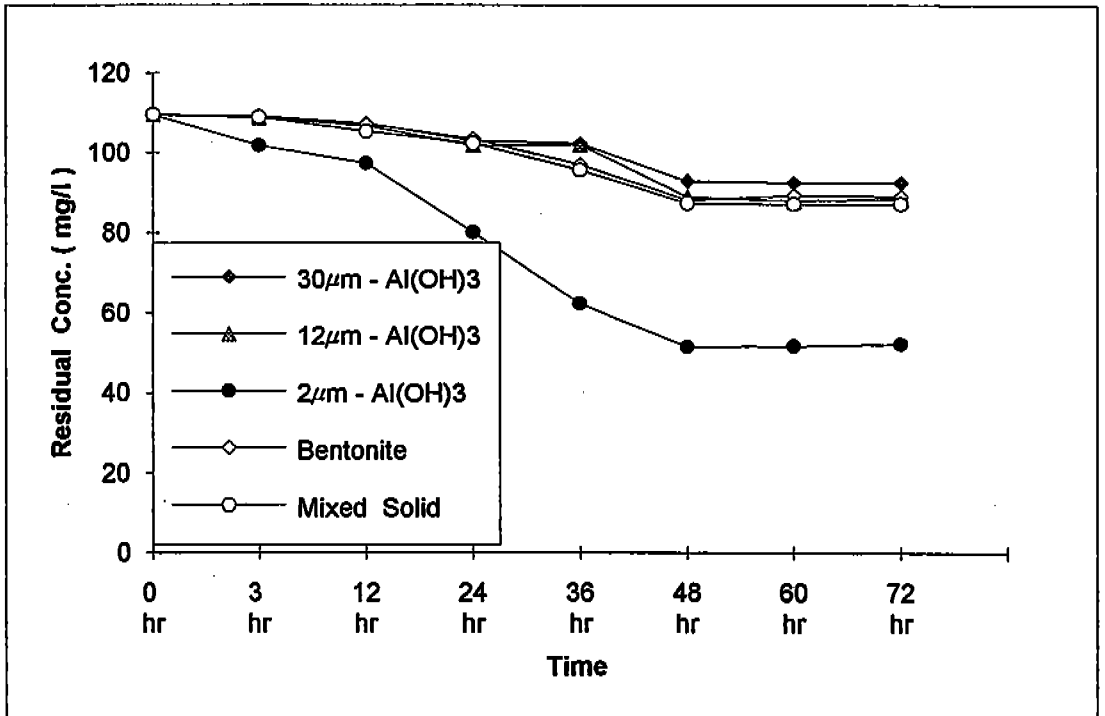


Figure 9 : Equilibrium Test for Phenol

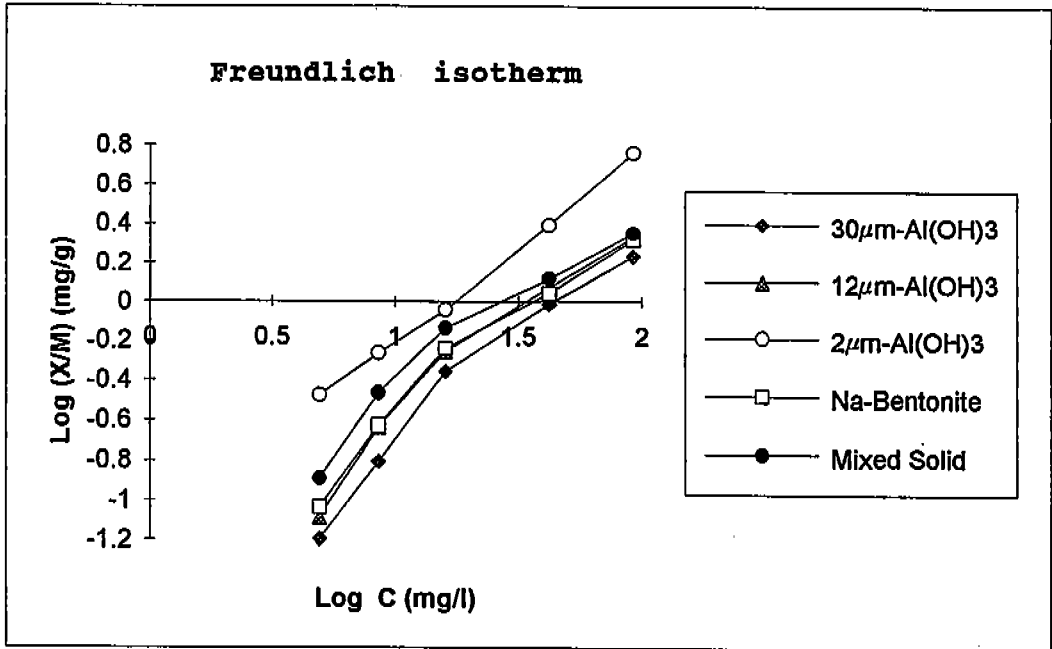


Figure 10 : Freundlich isotherm for Phenol

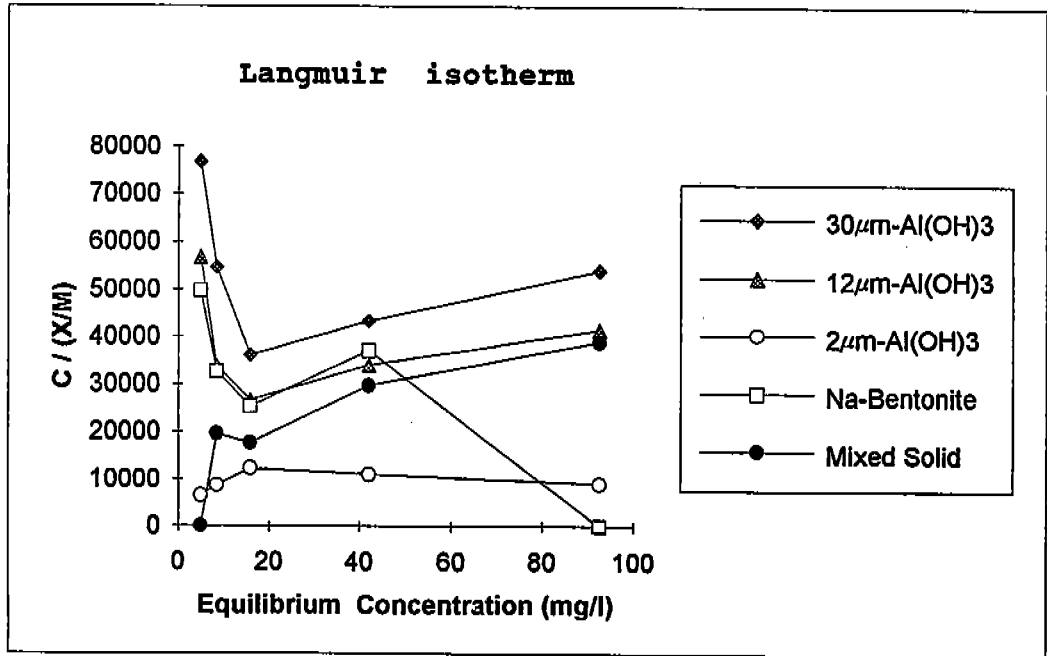


Figure 11 : Langmuir isotherm for Phenol

Table 6 : Adsorption Capacity for Phenol

SPEC. Sample	Wt. of soil (mg)	Volume in Reactor (ml)	Initial Conc. (mg/l)	Final Conc. (mg/l)	Conc. of Adsorbate Adsorbed (mg/l)	X / M (mg/g)
Gibbsite (Al(OH) ₃) 30 μm	3000	300	5.55	4.91	0.64	0.064
	3000	300	10.15	8.58	1.57	0.157
	3000	300	20.3	15.89	4.41	0.441
	3000	300	51.77	42.06	9.71	0.971
	3000	300	109.54	92.45	17.09	1.709
Gibbsite (Al(OH) ₃) 12 μm	3000	300	5.55	4.72	0.83	0.083
	3000	300	10.15	7.83	2.32	0.232
	3000	300	20.3	14.75	5.55	0.555
	3000	300	51.77	40.03	11.74	1.174
	3000	300	109.54	88.34	21.202	2.120
Gibbsite (Al(OH) ₃) 2 μm	3000	300	5.55	2.21	3.34	0.334
	3000	300	10.15	4.72	5.43	0.543
	3000	300	20.3	11.21	9.09	0.909
	3000	300	51.77	27.17	24.6	2.460
	3000	300	109.54	52.12	57.42	5.742
Na- Bentonite 6 μm	3000	300	5.55	4.62	0.93	0.093
	3000	300	10.15	7.77	2.38	0.238
	3000	300	20.3	14.55	5.75	0.575
	3000	300	51.77	40.79	10.98	1.098
	3000	300	109.54	89.01	20.53	2.053
Gibbsite 12 μm + Na- Bentonite	3000	300	5.55	4.26	1.29	0.129
	3000	300	10.15	6.72	3.43	0.343
	3000	300	20.3	12.98	7.32	0.732
	3000	300	51.77	38.77	13	1.3
	3000	300	109.54	87.21	22.33	2.233

Table 7 : Parameters for Freundlich isotherm of Phenol

시 료	변 수	The equation of linear regression	Correlation Coeff. (r)	1/N	Log K
Gibbsite (Al(OH) ₃) 30 μm		Y = 1.103 X - 1.842	0.981	1.103	-1.842
Gibbsite (Al(OH) ₃) 12 μm		Y = 1.054 X - 1.640	0.977	1.054	-1.640
Gibbsite (Al(OH) ₃) 2 μm		Y = 0.889 X - 0.854	0.986	0.889	-0.854
Na-Bentonite 6 μm		Y = 0.993 X - 1.555	0.977	0.993	-1.555
Gibbsite 12 μm + Na-Bentonite		Y = 0.868 X - 1.265	0.964	0.868	-1.265

Freundlich 등온흡착식으로 잘 표현되고 있다. 따라서, 전체적인 페놀의 농도별 흡착제 거울은 중금속의 제거경향과는 달리 저 농도 (5, 10 mg/l)일 경우 모든 흡착제에서 11.5% ~ 60% 의 제거분포를, 고농도 (50, 100 mg/l)에서도 15.6% ~ 52.4% 로 농도 차에 따른 제거경향에 현격한 차이가 없음을 나타내었다.

결 론

알루미늄 셋취 제작의 세척공정(Pickling Process)에서 폐기물로 배출되는 Gibbsite 및 국내산 점토인 벤토나이트 그리고 이들을 혼합한 시료를 이용하여 각종 중금속 및 페놀의 흡착제거 가능성을 시험, 연구한 결과 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻었다.

첫째, 본 연구에서 사용된 흡착제에 대한 중금속 (Cu, Cd, Ni) 은 24 시간, 페놀의 흡착평형시간은 48 시간 이내로 비교적 빠르게 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났다.

둘째, 흡착은 표면현상(Surface phenomenon) 으로 오염물의 흡착속도와 흡착량은 모두 피흡착질의 분자와 흡착제의 특성에 의존한다. 그러므로 본 연구결과, 수용액에서 제거된 중금속 및 페놀의 흡착제거 경향은 Gibbsite의 경우 입자가 작을수록, 또한 Gibbsite, 벤토나이트, 혼합시료(mixed solid) 의 비교에서는 2 μm-Gibbsite > mixed solid > 벤토나이트의 순으로 흡착제거율이 증가하였다.

셋째, 동일한 농도에 대한 중금속들의 흡착제거 능력은 구리(II) 가 다른 금속들에 비해 상대적으로 흡착제거가 우세한 것으로 나타났으며 니켈(II)과 카드뮴(II)과의 비교에서는 카드뮴이 약간 우세한 경향을 보이나 현격한 차이는 없는 것으로 나타났다.

넷째, 중금속 및 페놀의 제거현상을 등온흡착식으로 분석한 결과, 중금속의 경우는 Langmuir 등온식, 페놀의 경우는 Freundlich 등온식이 상대적으로 적용 타당하였다.

이상의 연구결과로 보아 Gibbsite 나 혼합시료가 기존의 통상적인 차수재 물질인 벤토나이트 보다도 착화된 중금속 및 페놀의 제거능력에 있어 훨씬 우수함을 보이고 있다. 또한 본 실험에서 사용된 Gibbsite가 완전한 결정구조의 형태가 아니라는 점을 고려하면 향후 흡착능 증진을 위한 연구개발은 더욱 가능성이 있는 것으로 판단된다. 또한 매립지 운영의 경제적 효율성과와 산업폐기물로 방치되고 있는 Gibbsite의 재활용 측면에서도 차수재로 이들 물질의 개발 타당성은 흡착능 시험뿐만 아니라 압밀성, 투수성 그리고 안전성을 고려하여 판단되어야 할 것으로 이들에 대하여도 추후 지속적인 연구가 이루어져야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 1994 년도 한국 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 시료준비에 도움을 주신 서동수 교수님, 이강석 실장님, 김인규 박사님 모두에게 감사드립니다.

참고 문헌

1. 환경처, 1993, 1993 년판 환경백서
2. Opitz, B.E., Martin, W.J. and Sherwood, D.R., 1982, Gelatinous Soil Barrier for Reducing Contaminant Emissions at Waste Disposal Sites, Hazardous Material Control Research Institute, Silver Spring Maryland, pp 198 ~ 202
3. Shultz, D.W., and Miklas, M.P., 1982, Procedures for Installing Liner System, Land Disposal of Hazardous Waste, Proceedings of the 8th Annual Research Symposium, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio, pp 224 ~ 238
4. Giddings, M.T., 1977, The Lycoming Country, Pennsylvania Sanitary Landfill: State-of-the-Art in Ground Water Pollution, Ground Water, Vol. 15, No. 1, Jan-Feb., pp 5 ~ 14
5. Taylor, D.W., 1942, Research on the Consolidation of Clay, Dept. of Civil and Sanitary Eng., MIT Serial # 82
6. U.S. EPA, 1990, How to meet requirements for Hazardous Waste Landfill Design, Construction and Closure, Notes Data Corp.
7. Benjamin, M.M, and J.O. Leckie, 1981, Multisite Adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxides, J. Colloid Interface Sci., Vol 79, pp 209 ~ 221
8. 공양표, 1973, Al(OH)₃ 를 이용한 α -Alumina 의 제조 및 특성평가, 충남대학교 재료공학과 석사논문, pp 18
9. Hinrich, L. Bohn. Brian, L. McNeal, George, A O'conner, 1970, Soil Chemistry, pp 70
10. 신회덕, '1992, 점토광물의 정제와 활용기술, 산업기술정보원, pp 49
11. Snoeyink V.L, and D. Jenkins, 1980, Water Chemistry, pp 262~264
12. Sawyer, N. Clair, and Perry L. McCarty, 1978, Chemistry for Environmental Engineering, pp 194
13. 교육출판공사, 1994, 성문이화학 대사전, pp 810
14. 환경처, 1993, 환경오염 공정시험법 (수질편)
15. APHA, AWWA, WEF, 1992, Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, 18 th, Ed.
16. 이유미, 1989, 제강 Slag 에 의한 폐수중의 Ni(II), Cu(II) 의 제거 및 회수에 관한 연구, 숭실대학교 화학공학과 석사논문, pp 16
17. 北川陸夫, 1978, 活性炭 水處理技術と管理, 日刊新聞工業社, pp 54
18. Canter L.W, and R.C Knox, 1986, Groundwater pollution control, pp 96 ~ 97

현재혁, 이상현

충남대학교 공과대학 환경공학과

305-704

대전광역시 유성구 궁동 220번지

TEL: (042)821-6673

FAX: (042)822-5610

이지훈

한국원자력연구소 부설 원자력 환경관리센터

사업기술부 지질공학실

305-600

대전광역시 유성우체국 사서함 105호

TEL: (042)868-2062

FAX: (042)861-4824