

돼지 廢 骨粉에 의한 구리이온 吸着[†]

金垠定 · 禹盛蕪 · *朴勝祚

東亞大學校 環境工學科

Sorption of copper ion on waste pig bone[†]

Eun-Jung Kim, Sung-Hoon Woo and *Seung-Cho Park

Department of Environmental Engineering, Dong-A university

요 약

폐기되는 돼지 뼈로 제조한 bone char 를 이용하여 용액 중에 존재하는 구리이온 제거를 검토하였다. 이 논문은 구리이온 농도가 50 mg/L 인 시료 용액에 흡착제로 bone char 를 1, 3, 5, 7, 10, 15 g/L 첨가하여 실험한 결과 흡착제 첨가량은 5 g/L 가 적합하였고 30 시간 처리하였을 경우 구리이온 제거효율은 96.5% 이었으므로 반응시간은 30 시간 이상이 효과적이었다. 구리이온 수용액의 초기 pH 증가는 흡착제 무게당 구리이온 흡착량이 증가하였다. 구리 이온의 흡착 실험자료 는 Freundlich 등온식 모델에 잘 일치하였다.

주제어 : 본차아(bone char), 돼지 뼈, 수착

Abstract

The removal of copper ion from aqueous solution by adsorption with bone char that made from spent pig bone has been studied. This paper was studied the effects of bone char dosage and pH. The optimal results show that bone char adsorbs about 96.5 percent of copper ion in aqueous solution containing 50 mg/L as initial concentration at pH 5.0 when the bone char of 5g/L is used for 30 hours. Increase in the initial pH of the copper solution resulted in an increase in the copper ion uptake per weight of the sorbent Freundlich isotherm model was found to be applicable for the experimental data of Cu²⁺.

Key words : bone char, pig bone, sorption

1. 서 론

전기도금, 전자산업, 금속공업, 종이, 섬유, 화학공업 등 넓은 영역의 산업에서 구리 이온을 함유한 폐수가 배출되고 있어 공공의 관심사가 되고 있다. 최근 이러한 문제를 해결할 목적으로 금속 이온을 값싼 흡착제로 제거하려는 시도가 있다. 농산 폐기물을 이용하여 카드뎀 흡착실험을 Periasamy 과 Namasivayam¹⁾ 등이 검토하였고 카본을 함유한 키토산²⁾, 비산재³⁾를 사용하여 구리이온을 제거하고자 하는 시도가 있었고 bone char

는 설탕제조 산업에서 색도 제거용 흡착제로 사용되었으며⁴⁾ 최근에는 폐수 중에 존재하는 중금속 제거용 흡착제로 사용하기 위한 연구 보고가 있다.⁵⁾ bone char 카복실, 하이드록실, 아민 그룹과 같은 관능기를 함유한 탄수화물, 단백질, 리그닌과 같은 조성을 가지고 있으므로 중을 흡착 할 수 있다.⁶⁾

따라서 본 연구에서는 폐기되고 있는 돼지 폐 골분을 가열 처리하여 bone char 를 제조하여 수중에 존재하는 구리이온의 흡착성능을 검토할 목적으로 흡착제 첨가량에 따른 구리이온 제거효율, 시간변화에 따른 구리이온 제거량 및 pH 영향을 검토하였다.

[†] 2005년 9월 21일 접수, 2005년 11월 28일 수리

* E-mail: sjpark@dau.ac.kr

2. 실험

2.1. 장치

돼지 폐 골분으로 제조한 bone char 를 흡착제로 하여 구리이온을 제거하는 회분식 흡착실험을 하였다. 회분식 장치로는 Jar-tester 를 사용하여 장치에 사용한 용기는 1,000 mL 비이커를 사용하였고 교반속도는 120 rpm 으로 하였다.

2.2. 흡착제 제조

돼지 폐 골분을 수집하여 단백질 및 지방성분은 1.0 N NaOH 를 사용하여 반복 세척하여 제거하였다. 처리한 골분을 전기로를 이용하여 공기를 차단한 분위기에서 105°C로 24 시간 동안 건조하여 bone char를 제조하였다. 건조된 bone char 는 20-40 mesh(0.425-2.38 mm)로 분쇄하여 구리이온 흡착제로 사용하였다. 돼지 폐 골분의 물리화학적 물성을 측정된 결과를 Table 1 에 정리하였다.

Table 1. Properties of spent pig bone.

Items	content (%)	Remarks
Carbon	9~11	
Moisture	5.0	maximum
Hydroxyapatite	70~76	maximum
Calcium carbonate	7~9	-
Calcium sulphate	0.1~0.2	-
Iron(III) oxide	0.3	maximum
Specific surface area	100	m ² /g

제조한 bone char 의 화학적 조성은 무기물 80%, 유기물 15%, 수분 5% 이고 마그네슘, 나트륨, 수산화탄산, 불소 등이 극미량 함유되어 있고 골분을 구성하는 물질의 주성분은 수산화인회석 [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] 이었다. 그리고 시료로 사용한 구리 이온은 CuSO₄ · 5H₂O(Junsei.Co.LTD, Japan)를 사용하여 50 mg/L가 되도록 조제하였다. 시료 용액의 pH 는 0.1 N NaOH와 0.1 N H₂SO₄를 사용하여 조절하였다.

2.3. 흡착실험

시간의 경과에 따른 구리이온의 흡착 제거량을 알아보기 위해 초기 pH는 5.0, 온도는 25°C에서 50 mg/L 인 구리이온 수용액 50 mL를 함유하고 있는 용기에 자체 제조한 흡착제인 bone char 를 시료 용액에 1, 3,

5, 7, 10, 15 g/L 씩 첨가하였다. 시료가 평형농도에 도달할 때까지 일정시간 방치 후 상등액을 채취하여 원자 흡광광도계[Atomic Spectrophotometer, Analyst 100, Perkin Elmer, USA]로 구리이온을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시간변화에 따른 구리이온 제거량

구리이온을 50 mg/L 함유한 수용액에 흡착제로서 bone char 를 1, 3, 5, 7, 10, 15 g/L 씩 첨가하여 60 시간 반응시켜 얻은 잔류 구리이온 농도변화를 시간변화와 관련하여 플롯한 것이 Fig. 1이다.

Fig. 1을 보면 초기 구리농도가 50 mg/L 인 시료 용액에 흡착제로 bone char 를 1, 3, 5, 7, 10, 15 g/L 첨가하여 흡착 반응할 경우 반응시작 10 시간까지는 급격하게 흡착이 일어났으며 반응시작 30 시간 후에는 서서히 진행되었다. 그리고 60 시간 이후의 구리이온 제거효율은 각각 48.4, 92.5, 96.5, 97.0, 97.36, 97.6% 이었다. Fig. 1에서 가장 합리적인 bone char 첨가량은 5 g/L 이고 반응시간은 30 시간이라고 생각된다. 그러므로 적정 반응시간과 bone char 첨가량은 30 시간과 5 g/L 이라고 판단된다.

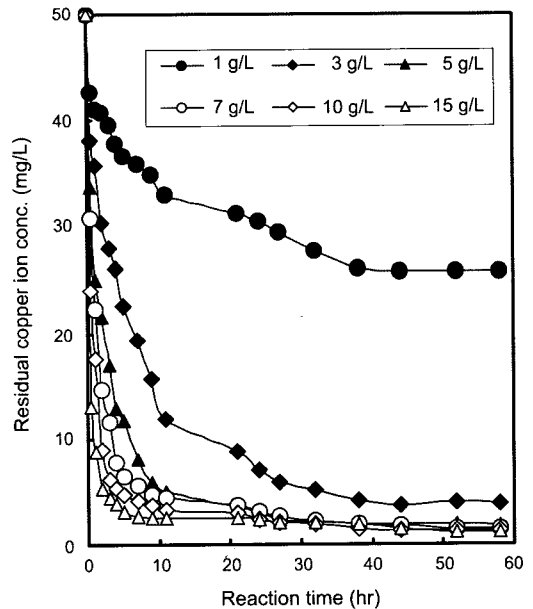


Fig. 1. Adsorption of copper ion with bone char of 1, 3, 5, 7, 10, 15 g/L as a function of reaction time at initial conditions of pH 5.0 and 50 mg/L Cu²⁺.

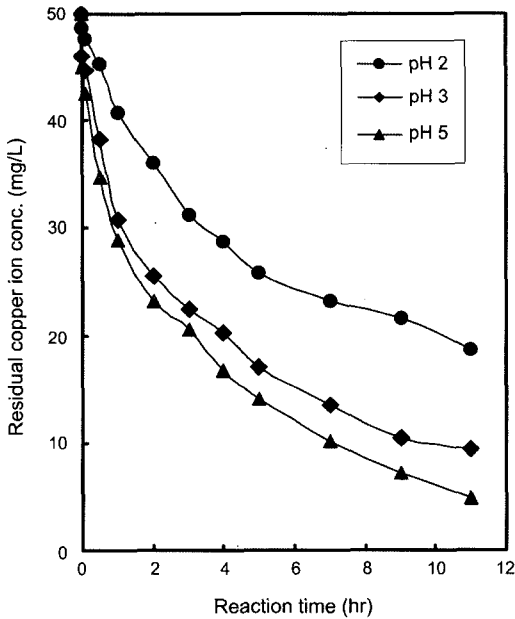


Fig. 2. Adsorption of copper ion as a function of reaction time at initial conditions of pH 5.0 and 50 mg/L Cu²⁺ with 5 g/L bone char.

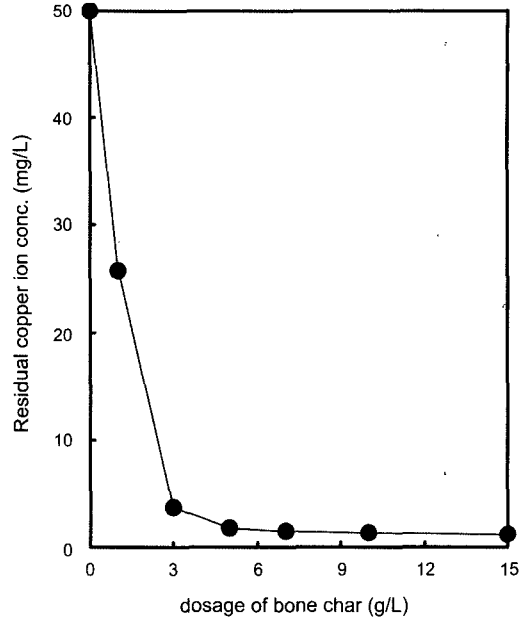


Fig. 3. Adsorption of copper ion as a function of dosage of bone char for 30 hours at pH 5.0 (initial concentration of copper ion : 50 mg/L).

3.2. pH의 영향

폐 골분으로 제조한 bone char 에 의한 구리이온 흡착시 pH 에 대한 영향을 검토할 목적으로 50 mg/L 구리이온을 함유한 수용액의 pH 를 2, 3, 5로 조정 한 후 5 g/L의 bone char를 첨가하여 흡착시간 변화에 따른 실험 결과를 Fig. 2에 도시하였다.

Fig. 2 를 보면 pH 2, 3, 5에서 11 시간 후 제거효율은 62.7, 81.2, 90.2% 이었다. pH가 증가할수록 구리이온의 흡착량은 증가하여 pH 5에서 제거효율이 우수하였다. 반응시작 11 시간 까지는 계속하여 감소하였는데 이것은 아마도 흡착점에서 구리이온과 수소이온의 경쟁반응의 결과라고 할 수 있다⁵⁾. 그리고 pH 6 이상의 구리 수용액은 구리이온이 자체적으로 침전이 형성 되는 것이 관찰되어 그 이상의 pH 조절은 고려하지 않았다.

3.3. 흡착제 첨가량에 따른 구리이온 제거효율

구리이온 농도 50 mg/L 이고 pH 5 인 수용액에 bone char 를 1, 3, 5, 7, 10, 15 g/L 주입하여 30 시간 처리하였을 경우 구리이온 잔류량을 흡착제 첨가량과 관련시킨 것이 Fig. 3 이다.

Fig. 3 을 보면 흡착제 첨가량이 5 g/L 이상에서는

제거효율에 변화가 없기 때문에 흡착제 주입 농도는 5 g/L 이 적합한 것으로 판단하였다. 이와 같은 경향을 보이는 이유는 흡착제 양이 증가함에 따라 구리이온 주위의 흡착제 입자수가 증가하여 구리 이온당 흡착제 입자의 비가 증가하여 이들 입자가 보다 많은 구리이온을 입자표면에 흡착시키기 때문인 것으로 판단된다. bone char 는 hydroxyapatite, calcium carbonate, carbon 등으로 구성되어 있어 단순히 격자점에서 흡착효과가 있을 뿐 만 아니라 용액중의 양이온과 apatite 격자이온 간에 이온교환 기능이 있다는 Findon 등⁶⁾의 보고가 있다.

3.4. 구리이온 농도의 영향

bone char 의 흡착능을 알아보기 위해 흡착제로 bone char 5 g/L 을 10, 20, 30, 40, 50 mg/L 의 구리이온을 함유한 pH 5 인 수용액에 첨가하여 20 시간 흡착 실험한 결과를 Fig. 4에 제시하였다.

Fig. 4를 살펴보면 초기 구리이온 농도가 증가할수록 구리이온의 흡착농도는 감소하였으나 반응시작 13 시간이 후에는 구리이온 제거효율의 감소폭이 둔화되었다, 이러한 경향은 구리이온의 초기농도가 증가함에 따라 구리이온에 대해 낮은 친화력을 갖고 있던 흡착 자리들

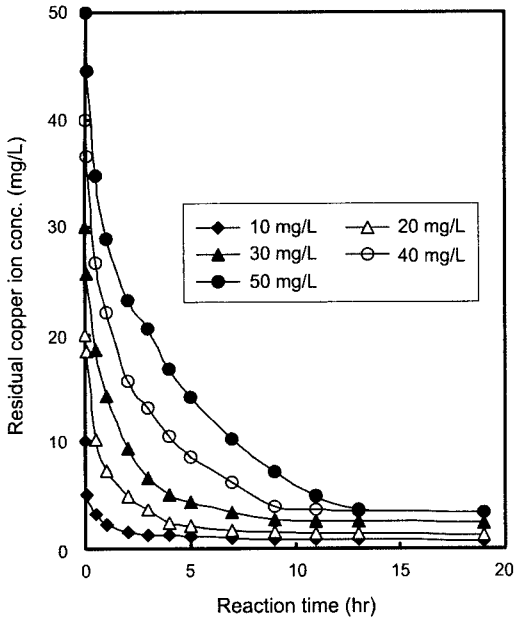


Fig. 4. Adsorption of copper ion as a function of dosage of bone char for 20 hours at pH 5.0(initial concentration of copper ion : 10, 20, 30, 40, 50 mg/L).

이 공유 작용과 관계된 정전기적 상호작용의 증가에 기인한 것으로 생각할 수 있다.

3.5. 등온 흡착식에 의한 검토

50 mg/L의 구리이온을 함유한 pH 5인 수용액에 구리이온 흡착제로 bone char 5 g/L 첨가하여 30시간 흡착 실험한 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 등온선은 식 1과 같은 Freundlich 등온흡착 방정식을 사용하여 평가하였다.

$$\log(x/M) = \log k + 1/n \log C_e \quad (1)$$

(1) 식에서 $\log C_e$ 와 $\log(x/M)$ 의 관계를 직선식으로 나타낼 수 있다. bone char를 흡착제로 한 회분식 구리이온 흡착실험을 통해 얻은 평형자료를 정리하여 Fig. 5에 도시하였다.

Fig. 5를 보면 bone char 흡착제에 의한 구리이온 흡착 실험 결과 직선식을 얻을 수 있으며 Freundlich 등온 흡착식으로 부터 구한 기울기인 $1/n$ 을 이용하여 산출한 값이 0.9494이고 k 값은 그림의 절편에서 구한 값으로부터 도출하였으며 k 값은 0.3912이었다. 이 결과를 정리하여 Table 2에 제시하였다.

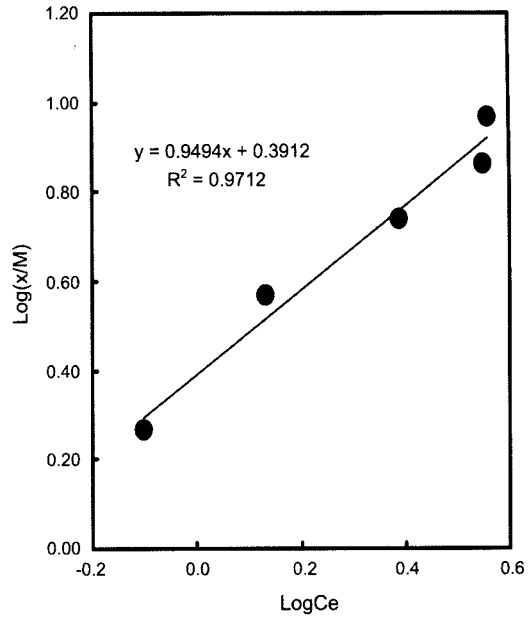


Fig. 5. Adsorption isotherm of copper ion adsorption onto bone char.

Table 2. Freundlich constants for the sorption of Cu^{2+} by bone char.

pH	k	1/n	R ²
5	0.3912	0.9494	0.9712

4. 결 론

돼지 폐 골분으로 제조한 bone char를 이용하여 구리이온을 흡착할 목적으로 구리이온 함유 수용액 농도, bone char 첨가량 및 pH 등의 인자가 흡착에 미치는 영향을 검토하여 아래와 같은 결과를 얻었다. 구리이온 농도가 50 mg/L인 시료 용액에 흡착제로 bone char를 1, 3, 5, 7, 10, 15 g/L 첨가하였을 경우 흡착제 첨가량은 5 g/L가 적합하였고 30시간 처리하였을 경우 구리이온 제거효율은 48.4, 92.5, 96.5, 97.0, 97.4, 97.6%이었으므로 반응시간은 30시간 이상이 효과적이었다. 그리고 Freundlich 등온 흡착식으로 부터 구한 기울기인 $1/n$ 을 이용하여 산출한 값이 0.9494이고 k 값은 0.3912이었다. 이 연구 결과는 현재 폐기되고 있는 돼지 폐 골분을 유효하게 이용하는 데 기초적인 자료로 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2004 학년도 동아대학교 학술연구비(공모 과제) 지원에 의해 연구되었음.

참고문헌

1. Periasamy, K. and Namasivayam, C. 1994: Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low cost adsorbent, Ind. Eng. Res. 33(2), pp.317-320.
2. Findon, A., McKay, G. and Blair, H. S. 1993 : Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan, J. Environ. Sci. Heal. A 28, pp.173-185.

3. Panday, K. K., Prasad, G. and Sjngh, V. N. 1985 : Copper (II) removal from aqueous solutions by the fly ash, Water Res. 19, pp.869-873.
4. Shen, X., Bousher, A., Edyvean, R. G. J., 1995 : First IchemE-European conference young research chemical engineering, 1, p.469.
5. Cheng, C. W., Porter, J. P. and McKay, G. 2000: Sorption kinetics, for the removal of copper and zinc from effluents using bone char, Separation and Purification Technology, 19, pp.55-64.
6. Fawzi Banat, Sameer Al-Ashed, Fadhel Mohai, 2000 : Btch zinc removal from aqueous solution using dried animal bones, Separation and Purification Technology, 21, pp.155-164.



禹 盛 薰

- 1997. 2. 동아대학교 환경공학과 석사
- 2001. 8. 동아대학교 환경공학과 박사
- 현재 경남발전연구원 한국람사습지센터 연구원

金 垠 定

- 동아대학교 환경공학과 졸업
- 동아대학교 환경공학과 대학원 졸업

朴 勝 祚

- 현재 동아대학교 환경공학과 교수
- 본 학회지 제9권 6호 참조