



## 화산재에 의한 수용액의 납 이온 흡착특성

### Adsorption characteristics of lead ion in aqueous solution by volcanic ash

김미연<sup>1</sup> · 소명기<sup>2</sup> · 김영관<sup>3\*</sup>

Kim, Mi-Yeon<sup>1</sup> · So, Myoung-Gi<sup>2</sup> · Kim, Yeong-Kwan<sup>3\*</sup>

1 원주지방환경청, 2 강원대학교 신소재공학과, 3 강원대학교 환경공학과

(2011년 3월 10일 접수 ; 2011년 6월 10일 수정 , 2011년 6월 14일 채택)

#### Abstract

The feasibility of using volcanic ash for lead ion removal from wastewater was evaluated. The adsorption experiments were carried out in batch tests using volcanic ash that was treated with either NaOH or HCl prior to the use. Volcanic ash dose, temperature and initial Pb(II) concentration were chosen as 3 operational variables for a 2<sup>3</sup> factorial design. Ash dose and concentration were found to be significant factors affecting Pb(II) adsorption. The removal of Pb(II) was enhanced with increasing volcanic ash dose and with decreasing the initial Pb(II) concentration. Pb(II) adsorption on the volcanic ash surface was spontaneous reaction and favored at high temperatures. Calculation of Gibb's free energy indicated that the adsorption was endothermic reaction. The equilibrium parameters were determined by fitting the Langmuir and Freundlich isotherms, and Langmuir model better fitted to the data than Freundlich model. BTV(base-treated volcanic ash) showed the maximum adsorption capacity ( $Q_{max}$ ) of 47.39mg/g. A pseudo second-order kinetic model was fitted to the data and the calculated  $q_e$  values from the kinetic model were found close to the values obtained from the equilibrium experiments. The results of this study provided useful information about the adsorption characteristics of volcanic ash for Pb(II) removal from aqueous solution.

**Key words** : volcanic ash, lead, isotherm, adsorption, factorial design

**주제어** : 화산재, 납, 등온식, 흡착, 요인설계

## 1. 서론

산업현장에서 적절한 공정을 통하여 처리되지 않은 산업 폐수에는 유해 중금속이 다량 포함되어 있기 때문에 인근 수계로 배출될 경우 수생태계에 미치는 위험성은 매우 심각하다. 전자부품 제조, 금속도금, 광업 등 광물질을 취급하는 산업 현장에서 발생하는 폐수에는 카드뮴(Cd), 납(Pb),

구리(Cu), 아연(Zn) 등을 포함하는 다양한 중금속들이 포함되어 있다 (Gilles and Lopez, 1994; Thornton, 1983). 폐수 중에 존재하는 유독성 중금속들(Ni, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn 등)은 다양한 이동 매체를 통하여 인간이나 여러 수중 생물에 매우 심각한 독성을 지니며, 일반적인 생물학적 처리에 있어 여러 가지 복잡한 문제를 일으키기도 한다 (Klaassen, 1986).

\* Corresponding author Tel:+82-33-250-6353, Fax:+82-33-254-6357, E-mail: yeong@kangwon.ac.kr(Kim, Y.)

폐수로 부터 용존되어 있는 중금속들을 제거하는 방법으로 여러 가지 공정들이 있는데, 주로 화학적 침전법, 흡착, 이온교환법 등을 들 수 있으며, 압력차를 구동력으로 하는 역삼투법이나 환외여과법 등도 적용되고 있는 방법들이다. 이러한 방법들 중에서 이온교환법과 흡착법은 중금속 이온을 낮은 농도 수준으로 제거할 수 있어 상당히 효과적인 공정으로 고려되고 있으나, 고가의 수지(resin)나 활성탄(activated carbon)은 경제적인 측면에서 제한을 받고 있다. 현재 널리 사용되고 있는 흡착제로는 제올라이트, 실리카겔, 활성알루미나, 점토 등의 무기흡착제와 이온교환수지 제조기술을 바탕으로 합성된 방향족계, 아크릴계 등의 다양한 합성 유기흡착제 등이 있다 (Bailey et al., 1998; Streat, 1998; Myasoedova and Sawin, 1984). 특히 제올라이트는 이온교환체의 구비조건인 경량성과 충분한 비표면적을 가지고 있어 기존의 이온교환 흡착제의 대용으로 각광 받고 있다.

화산재(volcanic ash)는  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 주요 구성성분으로 다량 함유되어 있는 무기물질이므로 비산재(fly ash)와 같이 zeolite 골격의 Si와 Al 급원으로 이용될 수 있으므로 (Henmi, 1987; Park and Choi, 1995), 화산재를 재이용이 가능하고 부가가치가 높은 무기재료로 전환한다면 지구상의 광물 자원을 절약하고 폐자원의 고부가가치 창출이 가능할 것이다. 이러한 취지에서 본 연구에서는 화산재(volcanic ash)를 중금속 흡착제로서 활용하기 위한 타당성을 평가하기 위한 기초자료로서 화산재의 흡착특성을 조사하고자 하였다. 구체적으로는 산과 염기를 이용한 화산재의 전처리 효과를 분석하고 요인실험(factorial design) 계획법을 이용하여 용존되어 있는 Pb(II) 제거에 영향을 미칠 것으로 기대되는 인자를 선별하고, 그 인자가 미치는 영향의 크기를 파악하고자 하였다. 그리고 흡착반응의 방향성을 파악하기 위해 열역학적 인자를 구하여 온도에 따른 영향을 조사하고 등온흡착식에 적용하여 흡착평형을 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 재료

화산재는 국내에서는 제주도에서 구할 수 있으나 반출이 금지되어 있는 관계로 현재 국내에서 사용되는 화산재를 이용한 제품들의 원료는 일본을 비롯하여 필리핀 등 해외에서 수입되고 있다. 본 연구에서 실험재료로 사용한 화산재는 일본 가고시마(鹿兒島灣) 니치아 주식회사로부터 국내의 “S 하이텍(주)”으로 수입된 것을 제공받아 사용하였다. 원 재료는 가고시마현에서 수만년전에 발생된 것으로 알려지고 있으며 현재 일부 아파트 내장재로 사용되고 있다. 본 연구에서 사용한 화산재의 화학적 성상은 Table 1에 나타낸 바와 같이 주성분이  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 구성되어 있고 미량의 알칼리금속 및 알칼리 토금속류들 즉 CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , MgO 등을 함유하고 있으며 이는 문헌에 제시된 타 화산재의 화학조성과 매우 유사한 특성을 보이고 있다 (Lackschewitz and Wallrabe-Adams, 1997).

### 2.2 화산재의 화학적 처리

화산재에 의한 납(II)이온 제거 기능 향상을 위하여 사용에 앞서 화산재를 전처리 하였다. 먼저 화산재와 화학적 처리에 사용할 수용액의 비를 1:20(w/v%)로 하여 산을 이용한 경우 1N HCl 용액 1L에 화산재 50 g을 넣고 1시간 동안 반응시킨 후 회수하여 증류수로 세척하였다. 염기를 이용한 처리방법은 1N NaOH 용액 1L에 화산재 50 g을 넣고 1시간 동안 반응시킨 후 회수하여 수회 세척하였다. 세척은 pH 7 이하에서 pH가 변화하지 않을 때 까지 수행하였으며 세척 후 50 °C에서 24시간 건조하여 사용하였다. 본 논문에서는 편의상 산을 이용하여 처리한 화산재는 ATV(acid-treated volcanic ash), 염기로 처리한 화산재는 BTV(base-treated volcanic ash)로 각각 표기하였다.

Table 1. Chemical composition of volcanic ash. [Unit : wt%]

Component	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{CO}_3$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	MnO
Content <sup>a</sup>	66.8	12.7	2.3	2.1	0.4	3.1	0.28	2.7	0.08	0.08
Content <sup>b</sup>	71.7	13.8	3.7	1.4	0.2	4.6	0.26	3.5	n.a.	0.15

\*Content<sup>a</sup> : content of ash used in this study

\*Content<sup>b</sup> : from Lackschewitz and Wallrabe-Adams, 1997

\* n.a. not available

### 2.3 흡착실험

화산재에 의한 Pb(II) 흡착실험은 회분식(batch)으로 수행하였으며, 실험에서 사용한 Pb(II) 수용액은 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Aldrich-Sigma Inc.)을 증류수에 용해시켜 제조하였다. Pb(II) 흡착에 있어 수용액의 초기 pH에 따른 제거율 효과를 알아보기 위한 실험에서는 Pb(II) 농도가 50mg/L인 수용액 100mL을 250mL Erlenmeyer flask에 넣고 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 또는 6N NaOH를 이용하여 침전반응의 영향을 배제하기 위하여 수용액의 초기 pH를 2~5 범위로 각각 조정하였다. 그런 다음 화학적으로 처리된 화산재 시료 1g씩을 각각 첨가한 후 20°C에서 150rpm으로 180분 동안 반응시켰다.

수용액의 Pb(II) 농도에 따른 영향을 알아보기 위하여 25mg/L에서 200mg/L 범위의 Pb(II) 수용액을 제조하여 pH를 4로 조절한 다음 상기와 같은 방법으로 수행하였다. 그리고 반응 후 수용액은 0.45μm membrane filter (Millipore)를 이용하여 여과하였으며, Pb(II)의 농도는 원자흡광분광기(model novAA 300, Analytik jena, Germany)를 사용하여 분석하였으며, 수용액의 pH는 pH meter(model 710A, Orion, USA)를 이용하여 측정하였다. 반응시간 t에서 흡착된 Pb(II)의 양은 다음 식(1)에 근거하여 계산하였다.

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (1)$$

여기서  $q_t$ 는 시간 t에서 흡착된 Pb(II)의 양(mg/g),  $C_0$ 는 수용액에서의 초기 Pb(II) 농도(mg/L),  $C_t$ 는 시간 t에서 수용액에 존재하는 Pb(II) 농도(mg/L),  $V$ 는 수용액의 용량(L), 그리고  $m$ 은 첨가한 화산재의 양(g)이다.

### 2.4 흡착속도와 흡착평형 모델

본 연구에서는 유사 2차 동역학 모델식 (Ho and McKay, 2000)을 적용하여 평형상태에서의 Pb(II) 흡착량과 속도상수를 결정하였다. 유사 2차 동역학 모델식은 흡착제와 증금속 사이의 화학적 흡착(chemisorption)에 기인한 것으로 1차 모델에 비교하여 평형상태에서의 흡착량을 구하는데 유용하다. 유사 2차 모델식은 임의시간에 대한 흡착량과 평형상태에 대한 흡착량의 관계를 이용하여 식(2)와 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

여기서,  $k_2$ 는 유사 2차 반응속도상수(g/mg/min)이고,  $q_e$ 는 평형상태에서의 흡착량(mg/g),  $q_t$ 는 시간 t에서의 흡착

량(mg/g)이다. 경계조건을 t=0에서 t=t,  $q_t=0$ 에서  $q_t=q_t$ 로 하여 식 (2)를 적분하면 다음과 같다.

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

여기서,  $v_o$  = 초기 흡착속도(mg/g/min)이다.

화산재의 Pb(II) 흡착평형 관계를 평가하기 위해 고체 흡착제의 액상 흡착에 널리 적용되는 Langmuir와 Freundlich 등온식을 적용하여 해석하였다 (Ho and McKay, 1999). Langmuir 등온 흡착식은 균일한 표면에서 단층(monolayer)흡착을 한다는 가정으로 다음 식 (4)와 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

여기서,  $q_e$ 는 평형상태에서의 흡착량(mg/g),  $q_{\max}$ 는 평형상태에서의 최대 흡착량(mg/g),  $C_e$ 는 평형상태에서의 수용액내 흡착질의 농도(mg/L),  $K_L$ 은 흡착에너지를 나타내는 Langmuir 상수(L/mg)이다.

Freundlich 모델은 불균일한 흡착점과 다층(multilayer)흡착을 가정하고 있으며, 다음 식 (5)와 같이 표현된다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

여기서,  $q_e$ 는 평형상태에서의 흡착량 (mg/g),  $K_F$ 는 흡착력(sorption capacity) [(mg/g) (L/mg)<sup>1/n</sup>],  $C_e$ 는 평형상태에서의 수용액내 흡착질의 농도 (mg/L),  $1/n$ 은 흡착강도(sorption intensity)를 나타내는 Freundlich 상수이다.

### 2.5 요인설계 (Factorial design)

Factorial design은 실험결과에 영향을 미치는 주요 실험인자에 의하여 나타나는 주영향과 인자간의 상호작용에 의하여 나타나는 영향을 평가하기 위해 사용되는 통계학적 기법으로 다수의 인자를 포함하여 설계할 수 있으나 인자와 수준이 증가할수록 결과해석이 더 복잡해지고 실험수행으로 인한 시간 소모도 커지게 된다 (G rses et al., 2002; Chegrouche and Bensmaili, 2002; Al-Asheh et al., 2002). Factorial design을 적용할 경우 개발 시간과 총 경비를 감소시키며 많은 실험 횟수의 경감이 가능해지며 (Seyhan et al., 2007) 실험결과 분석에 대한 높은 신뢰성

을 부여할 수 있다. 본 연구에서는 각 인자(변수, n)를 두 수준(level)에서 연구하기 위해 적용되고 있는  $2^n$  factorial design을 적용하고 흡착제 첨가량(m), 온도(T), 농도(C)의 3가지 인자에 대한 유의한 수준을 선택하고 각 인자별 2 수준(high(+), low(-))의  $2^3$  완전요인 실험계획을 적용하여 각 실행(run) 별로 2회 반복하여 총 16회를 수행하도록 계획하였다. 각 요인의 수준은 Table 2에 제시하였으며 문헌 연구를 통하여 다른 연구의 실험 조건을 참고로 하여 선정하였다 (Duygu, 2009). 실제 실험의 순서는 요인에 의한 변화를 정확히 감지하기 위하여 랜덤(random)하게 이루어졌으며, 실험을 통하여 얻은 결과들은 Minitab (Minitab Inc. Release 13)을 이용하여 분석하였다.

### 2.6 열역학적 인자 (Thermodynamic parameters)

온도의 상승에 따른 흡착량의 감소 또는 증가에 따른 변화는 열역학적 인자, 즉 Gibb's free energy로 설명이 가능하며 Vinay and Prem (1997)에 따라 다음 식(6)과 같이 표현된다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (6)$$

여기서,  $\Delta G^\circ$ 는 자유에너지 (kJ/mol)이고,  $R$ 은 gas constant (8.3145 J/mol·K),  $T$ 는 절대온도(K), 그리고  $K_c$ 는 열역학적 평형 상수를 나타낸다. 자유에너지  $\Delta G^\circ$ 는 또 다음 식 (7)과 같이 표현할 수 있다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

여기서,  $\Delta H^\circ$ 는 enthalpy (kJ/mol)이고,  $\Delta S^\circ$ 는 entropy (kJ/mol)를 나타내며,  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$ 는 식(8)의 van't Hoff equation을 이용하여 구할 수 있다.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

Table 2. Summary of the factorial design for adsorption by volcanic ash.

Factor	Level	
	Low (-)	High (+)
(D) Dose (g)	0.25	1
(T) Temperature (°C)	20	40
(C) Concentration (mg/L)	25	100

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전처리 효과와 pH 영향

화산재의 전처리 방법에 따른 Pb(II)의 흡착효율을 비교하기 위하여 Pb(II) 농도가 50 mg/L인 수용액을 대상으로 회분식 흡착 실험을 수행하였으며, Fig. 1은 흡착실험으로부터 얻은 결과이다. 산을 이용한 전처리는 오히려 제거효율을 감소시켰고 염기처리는 약 20%에 가까운 Pb(II) 제거율 증가를 보였다.

이러한 결과는 화산재 중에 포함되어 있는  $\text{SiO}_2$ 가 NaOH 용액과 반응하여 점차 유리되면서 화산재의 이온교환능을 크게 개선시킨 것으로 생각되어 이어지는 흡착실험에서는 BTV를 사용하였다. Pb(II)의 경우 pH 5 이상에서는 수화 반응(hydrolysis)에 의한 침전물 형성이 가능한 영역이므로, pH 5 이상 영역에서의 제거는 침전과 흡착이 모두 관여한 것으로 볼 수 있다. 즉, Pb(II)은 낮은 pH에서  $\text{Pb}^{2+}$ 의 형태로 존재하다가 solution의 침전이 시작하는 pH 5와 6사이에서 부터  $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{S})$ 를 형성하고, pH가 13을 초과하면  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 가 분해되어  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 를 형성한다. 따라서 pH 약 5.5 이하에서는 흡착이 납 제거의 주요 메커니즘인데 반해 pH 5.5 이상에서는 흡착제 표면이나 세공 내에서 납의 침전이 주요 메커니즘이 된다 (Reed, 1995). 이러한 영향을 배제하기 위하여 본 실험에서는 pH 2~5 범위에서 BTV를 사용하여 실험을 수행하였다. 화산재의 전처리 과정에서 화산재를 물에 용해시킨 직후 수분이내에 수용액의 pH가 7.5 이상으로 급격히 증가하였다가 다시 초기 상태로 감소하였는데 이는 문헌 (Toscano et al., 2008) 에서와 같이 화산재에 함유된 금속산화물 또는 실리케이트 화합물이 식 (9)와 같이 초기에 용해되었기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 BTV 사용 시 화산재의 전처리 과정에서 나타났

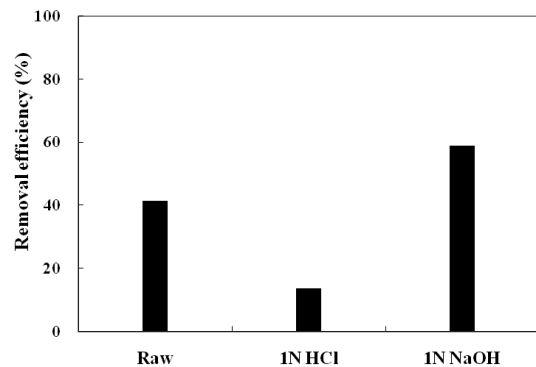
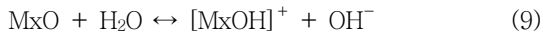


Fig. 1. Comparison of Pb(II) removal efficiency between treatment methods.

던 pH의 상승현상은 미미하였으며 Fig. 2에 나타난 바와 같이 pH 5 이하에서 흡착효율이 가장 좋은 pH 4를 최적 pH로 선정하여 이어지는 실험은 초기 Pb(II) 수용액의 pH를 4로 조정하여 진행하였다.



### 3.2 요인 분석 결과(Factorial design)

2<sup>3</sup> 실험계획에 따라 수행한 흡착 실험에 대한 실험값은 Table 3에 제시하였으며 주요인자의 영향(main effects), 교호효과(interaction effects), 계수, 표준편차는 Table 4에 나타내었다. 분석은 Fisher's F test와 Student's t test를 이용하였으며 Student's t test는 인자의 회귀상수의 유의성을 결정하기 위해 사용되고 p-value는 인자들 사이의 상호작용 패턴의 변화를 나타내는 유의성을 확인하기 위하여 사용된다. 일반적으로 t 값의 크기가 클수록, p 값이 작을수록 더 큰 유의성을 나타내는 계수 관계를 보인다 (Box

et al., 2005; Montgomery, 1991). 각 인자의 주효과와 교호작용이 실험값에 유의한 효과를 나타내는지에 대한 여부는 참조선을 기준으로 t-value 값을 바탕으로 한 효과의 절대값으로 표시하는 파레토 차트로 확인 가능하다. Fig. 3에 제시한 파레토 차트의 참조선은 유의도수준  $\alpha=0.05$ 와 일치하며 이 참조선을 지나 뻗어 있는 효과는 잠재적으로 중요하다고 판단할 수 있다. 즉, 인자 D, 인자 T, 인자 C, 그리고 D\*C 와 T\*C, D\*T\*C의 교호작용은 중요하다고 판단된다. Table 3에서 얻어진 계수를 바탕으로 Pb(II)의 흡착효율에 유의하다고 판단되는 효과를 포함하는 추정 회귀모델식을 나타내면 다음 식(10)과 같다.

$$y = 42.76 + 14.81x_1 + 2.59x_2 - 13.94x_3 - 8.29x_1x_3 - 1.06x_2x_3 \quad (10)$$

여기서, 종속변수 y는 Pb(II) adsorption (%)을 나타내고, 독립변수  $x_1, x_2, x_3$ 는 각각 dose(g), temperature

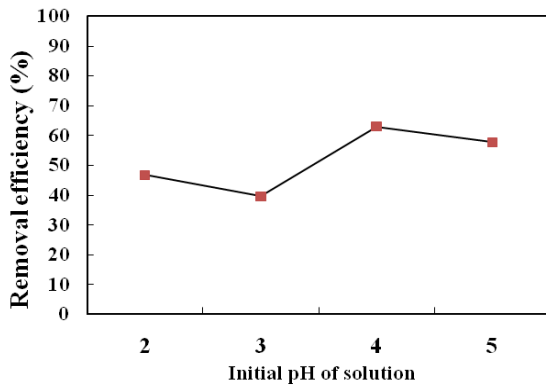


Fig. 2. Effect of pH on Pb(II) removal by BTV in the pH range of 2~5.

Table 3. Full factorial fit for Pb(II) adsorption(%).

Term	Effect	Coefficient	t-Value <sup>a</sup>	p-Value <sup>b</sup>
Constant		42.76	147.63	0.000
m	29.62	14.81	51.14	0.000
T <sup>-</sup>	5.17	2.59	8.93	0.000
C	-27.88	-13.94	-48.12	0.000
m*T	-0.53	-0.26	-0.91	0.391
m*C	-16.58	-8.29	-28.61	0.000
T*C	-2.12	-1.06	-3.67	0.006
m*T*C	1.37	0.69	2.37	0.045

\* S.E. of coefficient = 0.2897

a : Student's t-test value. b : probability.

Table 4. Analysis of variance for Pb(II) adsorption data.

Source	Degree of freedom (d.f)	Sum of squares (seq. SS)	Adjusted sum of squares (adj. SS)	Adjusted mean square (adj. MS)	F-Value <sup>a</sup>	p-Value
Main effects	3	6725.75	6725.75	2241.92	2000	0.000
Two-way interactions	3	1118.09	1118.09	372.70	277.61	0.000
Three-way interactions	1	7.56	7.56	7.56	5.63	0.045
Residual error	8	10.74	10.74	1.34		
Pure error	8	10.74	10.74	1.34		
Total	15	7862.14	7862.14			

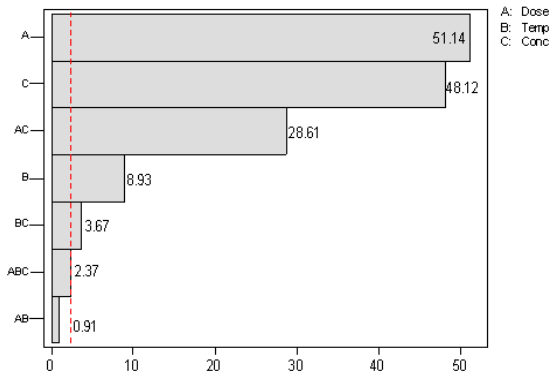


Fig. 3. Pareto chart of standardized effects for Pb(II) adsorption(%).

(°C), concentration (mg/L)을 나타낸다. 이 모델에 따르면 흡착제 첨가량과 온도는 positive(+) 효과인 반면에 농도는 negative(-) 효과를 나타내고 화산재 첨가량이 Pb(II) 제거에 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 확인되었다.

### 3.3 온도의 영향

반응온도가 20, 30, 40°C일 때 BTV에 의한 Pb(II) 제거 효율은 각각 61.7, 65.7, 75.2 %이었으며 흡착량은 각각 3.0, 3.3, 3.7 mg/g 으로 온도가 상승함에 따라 Pb(II) 흡착량도 비례적으로 소폭 증가하였다. 온도의 상승에 따른 흡착량의 증가는 열역학적 인자, 즉 Gibb's free energy로 설명이 가능하다.

Fig. 4는 van't Hoff 식에 적용한 결과를 나타낸 것이며 적용한 결과로부터 구한 열역학적 인자들은 Table 5에 요약하여 나타내었다. 음(- : negative)의 값을 나타내는 자유 에너지 변화( $\Delta G^\circ$ )는 흡착이 자발적으로 정반응 방향으로 진행되는 것을 의미하며  $\Delta G^\circ$  값이 음(-)의 값을 나타내고 온도가 증가함에 따라 감소하는 것은 이 흡착반응이 흡열반응임을 나타낸다. 평형상수  $K_c$ 가 1보다 크다는 것은 생성물이 반응 혼합물에서 우위를 점하는 것으로서 정반응과 일치하는 결과이다.

### 3.4 BTV의 흡착 동역학과 흡착평형

NaOH로 전처리한 화산재인 BTV가 Pb(II)의 흡착에 상대적으로 우수한 효과를 나타냄에 따라 BTV를 이용하여 등온흡착실험을 수행하였다. 초기 Pb(II)농도와 반응시간의 변화에 따른 BTV의 Pb(II) 흡착량( $q_t$ )과 BTV에 의한 평형상태에서의 Pb(II) 흡착량과 속도상수를 알아보기 위하여 유사 2차 동역학 모델에 적용한 결과는 Fig. 5와 같으며 이 모델로부터 구한 동역학 상수는 Table 6에 요

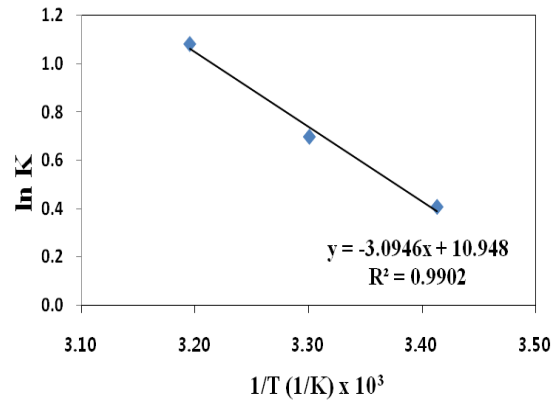


Fig. 4. Van't Hoff plot for adsorption of Pb(II) onto BTV.

Table 5. Thermodynamic parameters for Pb(II) adsorption.

Temp.(°C)	$K_c$	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol)
20	1.50	-26.65	0.026	0.091
30	2.01	-27.56		
40	2.95	-28.47		

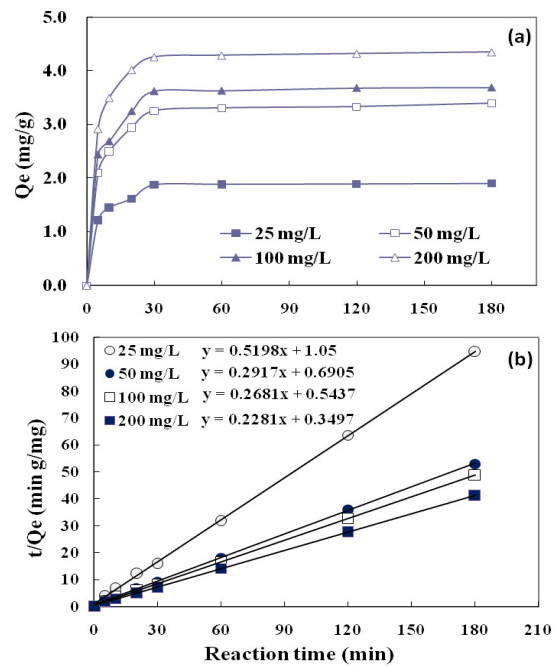


Fig. 5. (a) Pb(II) sorption capacity and (b) Pseudo second-order model fit for BTV at different initial concentrations.

약하였다. 한편, Fig. 5의 흡착실험결과를 Langmuir와 Freundlich 등온식에 적용한 결과는 Table 7과 같다.

BTV의 Pb(II) 흡착은 Freundlich 모델 ( $R^2=0.9216$ ) 보다 Langmuir 모델 ( $R^2=0.9995$ )에 의해 상대적으로 잘 표현되었는데 Langmuir 모델에 적용한 결과, 화산재에 의한 Pb(II) 최대 흡착량 ( $Q_{max}$ )과 흡착 에너지( $K_L$ )는 각각 47.39 mg/g와 0.12 L/mg이었다. Freundlich 상수에서  $K_F$ 값이 클수록 1/n의 값이 낮을수록 흡착제 단위 g 당 중 금속 흡착량이 많음을 의미하는데,  $K_F$ 와 1/n의 값은 각각 13.75 (mg/g) (L/mg)<sup>1/n</sup> 와 0.25이었다.

Langmuir 등온 흡착식의 기본적인 특성은 다음 식(11)과 같이 무차원 상수인 separation factor( $R_L$ )로 나타낼 수 있다 (Michelson et al., 1975).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (11)$$

여기서,  $R_L$  은 등온흡착의 유형,  $C_0$  는 초기 Pb(II) 수용액의 농도(mg/L),  $K_L$  은 Langmuir 상수를 나타낸다. Table 8에 나타낸 바와 같이  $R_L$  값은 등온식의 형태를 의미하는데 McKay et al. (1982)에 따르면 0에서 1사이의  $R_L$  값은 호의적인(favorable) 흡착을 의미한다. 본 실험의 경우 초기 농도 25~200 mg/L에서  $R_L$  값은 0.24 에서 0.4 정도로 흡착이 호의적으로 이루어졌음을 나타내고 있다.

#### 4. 결론

국내의 경우 제주도 이외의 지역에서 화산재를 구할 수 가 없는 관계로 화산재의 활용에 대한 연구는 거의 없는 상태이다. 그러나 이미 폐수처리 이외의 타 용도로 활용하기 위하여 국내 일부 기업체에서는 해외로부터 수입하여 사용하고 있다. 화산재를 흡착제 원료로 사용하기 위해서는 화산재의 균질성이 요구되는데 화산재의 특성은 발생지역에 따라 다소 차이가 있으므로 균질성확보를 위해서는 동일한 지역에서 발생된 재료의 사용이 바람직하며 화산재 활용을 실용화하기 위해서는 화산재를 분말형태가 아닌 입상형태로 제작하여 사용하여 중금속 이외의 오염물질의 제거에 대한 연구가 필요하다. 폐수에 함유된 Pb(II) 이온의 제거를 위한 흡착제로서의 화산재의 활용가능성 및 흡착특성에 대한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 수용액의 pH 2~5 범위에서의 회분식 흡착실험에서 알칼리(NaOH)를 이용하여 전처리한 화산재의 Pb(II) 흡착효율(58.9%)이 산(HCl) 용액으로 전처리한 경우

Table 6. Pseudo second-order kinetic constants for BTV at different initial Pb(II) concentration.

$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg · min)	$v_o$ (mg/g · min)	$R^2$
24.77	1.92	0.257	0.952	0.9996
53.2	3.43	0.123	1.448	0.9996
101.1	3.73	0.132	1.839	0.9997
211.8	4.38	0.149	2.860	0.9998

Table 7. Isotherm constants for Pb(II) adsorbed onto BTV.

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
$Q_{max}$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	1/n	$R^2$
47.39	0.12	0.9995	13.75	0.25	0.9216

$Q_{max}$  : 최대 흡착량(mg/g)

$K_L$  : 흡착 에너지 (L/mg)

$K_F$  : [(mg/L)(L/mg)<sup>1/n</sup>]

1/n : 흡착강도

Table 8. Type of isotherm for various  $R_L$ .

$R_L$	Type of isotherm
$R_L > 1$	Unfavorable
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

(13.4%) 보다 높은 것으로 나타났다.

- 2) 요인실험 분석 결과 흡착효율에 가장 큰 주효과를 나타내는 인자는 화산재 첨가량으로 나타났으며, 교호(interaction) 효과 중에서는 첨가량과 초기 용액의 농도가 가장 크게 나타났다.
- 3) 반응 온도가 20℃, 30℃, 40℃로 상승함에 따라 흡착량도 비례적으로 3.0, 3.3, 3.7 mg/g으로 소폭 증가하였으며 흡착반응은 자발적으로 정반응 방향으로 진행되는 흡열반응으로 확인되었다.
- 4) NaOH를 이용하여 전처리한 화산재의 Pb(II) 흡착은 유사 2차 동역학 모델로 설명이 가능하였으며, Pb(II)의 최대 흡착량은 4.38mg/g 이었다. 흡착평형 모델에 적용한 결과 흡착평형은 Freundlich 모델식보다는 Langmuir 모델식에 의해 잘 표현되었다.

5) 화산재를 흡착제로 사용 후 어떻게 처분할 것인지에 대한 고려가 필요한데 화산재의 화학적 조성을 고려할 때 중금속의 분리보다는 고화체 형태로의 매립이 적절한 처분방안일 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구의 수행에 필요한 화산재시료를 공급해 준 "S하이텍(주)"에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Al-Asheh, S., Abdel-Jabar, and N., Banat, F., (2002) Packed-bed sorption of copper using spent animal bones: factorial experimental design desorption and column regeneration, *Adv. Environ. Res.* **6**, pp. 221-227.
- Bailey, R. H., Kubena, L. F., Harvey, R. B., Buckley, S. A. and Rottinghaus, G. E., (1998) Efficacy of various inorganic sorbents, *Poultry Sci.*, **77**, pp. 1623-1630.
- Box, G.E.P., Hunter, J.S., and Hunter, W.G. (2005) *Statistics for Experimenters*, 2nd edition, Wiley Interscience.
- Chegrouche, S., and Bensmaili, A., (2002) Removal of Ga(III) from aqueous solution by adsorption on activated bentonite using a factorial design, *Water Res.* **36**(11), pp. 2898-2904.
- Duygu K., (2009) Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design, *J. Hazard. Mater.*, **163**, pp. 308-314.
- Gilles, D. G. and Lopez, R. C., (1994) Waste generation and minimization in the semiconductor industry, *J. Environ. Eng.*, **120**, pp. 72-86.
- G rses, A., Yal in, M., Dođar, .., (2002) Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Manage.* **22**, pp. 491-499.
- Henmi, T., (1987) Synthesis of hydroxy sodalite ("zeolite") from waste coal ash. *Soil Sci. Plant Nutr.* **33**, pp. 517-521.
- Ho, Y. S. and McKay, P., (1999) Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, **34**, pp.451-465.
- Klaassen, C. D., (1986) *Toxicology*, Memillau Publishing Company.
- Lackschewitz, K.S. and Wallrabe-Adams, H.J., (1997) Composition and origin of volcanic ash zones in Late Quaternary sediments from Reykjanes Ridge: evidence for ash fallout and ice-rafting, *Marine Geology*, **136**, pp. 209-224.
- McKay, G., Blair, H. S. and Gardner, J. R., (1982) Adsorption of dyes on chitin. I. equilibrium studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**(8), pp. 3043-3057.
- Michelson, L. D., Gideon, P. G., Pace, E. G. and Kutal, L. H., (1975) Removal of soluble mercury from wastewater by complexing technique, US Department Industry, *Office of Water Research and Technology*, Bulletin 74.
- Montgomery, D.C., (1991) *Design and Analysis of Experiments*, 3rd ed., Wiley, New York.
- Myasoedova, G. V. and Sawin, S. B., (1984) *Chelating Sorbent*, Nauka, Moscow Russia.
- Park, M. and Choi, J., (1995) Synthesis of phillipsite from fly ash. *Clay Sci.* **9**, pp. 219-229.
- Reed, B. E., (1995) Regeneration of granular activated carbon(GAC) columns used for removal of lead, *J. Environmental Engineering*, **121**(9), p. 653-659.
- Seyhan, S., Seki, Y., Yurdakoc, M., and Merdivan, M., (2007) Application of iron-rich natural clays in Camlica, Turkey for boron sorption from water and its determination by fluometric-azomethine-H method, *Hazard. Mater.* **146**, pp. 180-185.
- Streat, M., (1988) *Ion Exchange for Industry*, Ellis Horwood, Chichester, UK.
- Thornton, I., (1983) *Applied Environmental Geochemistry*, Academic Press Inc.(London)
- Toscano, G., Caristi, C., and Cimino G., (2008) Sorption of heavy metal from aqueous solution by volcanic ash, *Chimie*, **11**, pp. 765-771.
- Vinay, K.S. and Prem, N.T., (1997) Removal and recovery of chromium(VI) from industrial wastewater, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **69**, pp. 376-382