

제주 스킨아를 이용한 Cs^+ , Cu^{2+} 및 Fe^{3+} 의 흡착특성

감상규·조영우·현성수
제주대학교 환경공학과, *제주공업고등학교

Adsorption Characteristics of Cesium (I), Copper (II) and Iron (III) by Cheju Scoria

Sang-Kyu Kam, Yeung-Woo Cho* and Sung-Su Hyun

Department of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

*Cheju Technical High School, Cheju 690-756, Korea

Adsorption characteristics of several heavy metal ions (Cs^+ , Cu^{2+} and Fe^{3+}) was investigated using a scoria which is found in large amounts in Cheju Island in an aspect of its efficient utilization. Heavy metal uptakes by a scoria decreased in the following sequence: $Cu^{2+} > Fe^{3+} > Cs^+$. This result is considered due to the complex interaction, such as each ionic selectivity for the adsorption site of a scoria, the radius, hydration radius and hydration energy of each ion. With decreasing scoria size and weight and increasing solution pH, each heavy metal uptake increased. In the range of initial heavy metal concentration (0.1~1.0 mmol/L), each heavy metal uptake was described by Freundlich or Langmuir equation except for Fe^{3+} , but it followed the former rather than the latter.

Key words : adsorption characteristics, scoria, Cs^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Freundlich equation, Langmuir equation

서론

각종 유해물질과 유효성분의 제거 또는 회수하기 위한 합리적이고 효과적인 기술이 환경오염 방지와 부존자원의 재활용의 견지에서 절실히 요구되고 있으며, 선진국에서도 폐수 중에 함유된 중금속의 제거 및 회수를 위해 다양한 처리법을 개발하고 있다 (EPA, 1991). 중금속이 함유된 오염된 폐수를 처리하는 방법에는 미생물을 이용하는 생물학적 처리 방법, 용존 이온을 수산화물 등으로 응집 침전시키는 응집침전법, 증발법, 전기분해 회수법, 막분리법, 용매 추출법, 흡착법 또는 이온교환수지법, 계면활성제를 이용한 부상법 등이 있으며, 모두 실용 가능한 방법

들이나 이들 공정 대부분이 전처리가 필요하고 2차오염이 발생할 뿐만 아니라 용액중의 중금속 농도가 1~100 mg/L 정도로 낮게 있을 경우에는 비효율적이거나 비용이 비싼 단점이 있다 (Thomas, 1989; Mattuschka and Straube, 1993; Volesky et al. 1993).

흡착법 또는 이온교환법의 경우에는 흡착제로서 또는 이온교환제로서 활성탄, 실리카겔, 활성알루미나 및 이온교환 수지 등이 널리 사용되고 있는데, 이들은 물리화학적인 폐수 처리에 많이 사용되고 있으나 고가이기 때문에 흡착 처리 능력이 우수함에도 불구하고, 일반적으로 대량 소비가 되지 않고 특수한 경우에만 이용되고 있어 풍부하고 손쉽게 구할 수 있으면서도 가격이 저렴하고 경제적인 재료의 개발이 절

실히 요구되고 있는 실정이다 (Weber and Morris, 1963). 일반적으로 흡착제의 구비 조건은 무게가 가볍고 쉽게 파괴되지 않을 정도의 강도를 가져야 할 뿐 아니라, 미생물 및 다른 물질이 부착될 수 있는 충분한 표면적이 있어야 하고, 가격이 저렴해야 한다. 이러한 점을 고려할 때, 제주도 전지역 특히 기생 화산지역에 널리 산재해 있는 스크리아는 화산이 폭발할 때 분출된 여러 물질 가운데 다공질의 화산암, 화산도매, 기타 화산회 등이 혼합되어 있어 이러한 요건을 충족시킬 수 있는 흡착제로 기대된다.

스크리아를 이용한 폐수 처리에 관한 연구로는 스크리아가 용존성 부유물의 제거보다는 잔류성 부유물의 제거에 더 효과적이며, 연탄재를 매질로 사용한 경우 보다 제거 능력이 양호하다고 한 강 등 (1990)의 연구보고, 이 등 (1992)에 의해 행해진 스크리아를 여과 매질로 한 여과 속도에 관한 연구 이외에는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 화산지역이라는 제주도의 지형학적 특성 때문에 다량 산재해 있고 부존 천연자원의 활용이라는 측면에서 상당한 관심이 되고 있는 스크리아를 채취하여 이의 물리화학적 특성을 살펴보고, Cs^+ , Cu^{2+} 및 Fe^{3+} 등의 중금속에 대해 중금속의 초기농도, 스크리아 입자의 크기, 스크리아의 양 및 pH의 영향에 따른 흡착특성 등과 얻어진 실험 데이터로부터 흡착동온식을 검토함으로써 중금속 흡착제로서의 이용 가능성을 조사하고 그에 대한 기초자료 제공과 국내자원의 활용이라는 측면에서 시도하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에서 중금속 흡착제로 사용한 스크리아는 제주시 봉개지역에서 채취하였으며, 이를 탈이온 증

류수로 수회 세척한 후 이것을 105 °C에서 일정시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후 스크리아의 입자 크기를 35/80, 100/170 및 200/270 mesh의 크기로 분류하여 사용하였다.

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의 $CsNO_3$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 등 질산염을 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였다. 중금속 용액의 제조는 탈이온화 증류수로 표준원액을 각 중금속 이온에 대해 5 mmole/L로 조제한 후 각각 0.1~1.0 mmole/L로 희석하여 사용하였다.

실험방법

스크리아의 광물 조성은 Rigaku Max-3A의 X-ray Diffractometer (XRD)를 사용하여 X-선 회절 실험을 하여 검토하였으며, 실험 조건은 Table 1과 같다.

스크리아의 화학성분은 Shimadzu MXF-2100의 fixed monochromator에 의한 multi-channel형식을 사용하는 Multi-channel X-ray fluorescence spectrometer를 사용하여 전압 40 KV, 전류 30 mA의 조건에서 분석하였고, 스크리아의 양이온 치환용량 (CEC)은 1 M CH_3COONH_4 법 (Page, 1985)으로 측정하였다.

중금속 이온의 흡착 실험은 일정량의 scoria를 1 L 삼각 플라스크에 취하고 0.1~1.0 mmol/L의 각 금속 용액 500 mL를 가해 교반하면서 회분실험을 행하였다. 시료는 일정 시간마다 2 mL의 시료를 채취하여 이를 원심분리기 (VS-4000)를 이용하여 4000 rpm 이상에서 10분 동안 원심분리한 후 상정액을 중금속 농도 분석에 사용하였다. 이 때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 20 °C의 일정 온도로 유지시켰다.

pH 변화에 따른 영향을 살펴보기 위하여 HNO_3 또는 NaOH을 사용하여 pH 2, 3, 4, 5, 6 및 7로 조정하여 위의 실험과 같은 방법으로 실험하였다.

모든 중금속 농도는 원자흡광광도계 (GBC904AA)

Table 1. Analytical condition of XRD

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

로 Cs⁺, Cu²⁺, Fe³⁺에 각각 852.1 nm, 324.7 nm, 248.3 nm에서 분석하였으며, Cs⁺의 분석에서는 이온화 영향을 방지하기 위해 2000 µgK/mL을 함유하는 KCl 용액을 시료 및 표준액에 첨가하여 분석하였다.

중금속의 흡착량 계산 방법은 아래와 같이 하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{1000M} \quad (1)$$

여기서 q_e는 흡착 평형 후 스크리아의 단위 중량에 대한 중금속 이온의 흡착량 (평균 흡착량, mmol/g), C₀는 중금속 이온의 초기 농도 (mmol/L), C_e는 흡착 평형 후 용액 중 중금속 이온의 농도(mmol/L), V는 용해된 중금속 이온의 부피(V), M은 스크리아의 중량 (g)이다.

결과 및 고찰

스크리아의 물리화학적 특성

본 실험에 사용된 스크리아의 X-선 회절 실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 스크리아의 주결정상은 사장석 (Plagioclase, Pl), 휘석 (Pyroxene, Py), 자철석 (Hematite, H)으로 이루어져 있음을 보여준다. 사장석은 Ca이 많은 Anorthite, 휘석은 Diopside가 주종을 이루었다. Anorthite는 조암광물로서 CaAl₂Si₂O₈ 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 있다.

Table 2는 본 실험에 사용된 스크리아의 화학분석 및 양이온 치환용량 (CEC)의 결과를 나타낸 것으로,

SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃의 함량이 74 %로 스크리아의 주요 구성 물질임을 알 수 있었다. 강열감량 (LOI)는 주로 광물의 수분 함량 및 가연성 성분의 함량을 나타내며, 일반적으로 이 값이 클수록 표면적이 크다는 것을 의미한다. 스크리아의 CEC는 6.32 meq/100g 로 일반적인 천연 제올라이트 100 meq/100g 에 비해 매우 낮아 천연 제올라이트에 비해 중금속 흡착능이 크게 떨어질 것으로 판단된다.

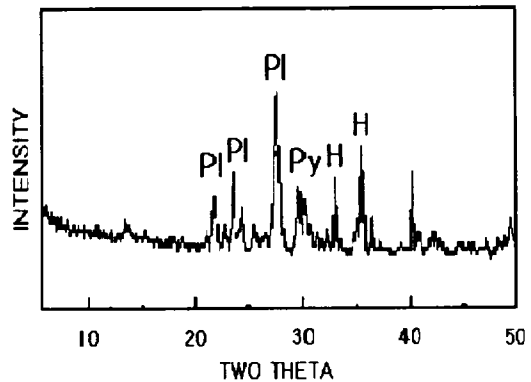


Fig. 1. XRD pattern of Cheju scoria (Pl, Plagioclase; Py, Pyroxene ; H, Hematite).

중금속 이온의 흡착 특성

초기 중금속 농도의 영향

초기 중금속 용액의 농도 변화에 따른 중금속 흡착능의 영향을 살펴 보기 위해 200/270 mesh의 스크리아 5.0 g을 사용하고 각 중금속의 초기 농도를 0.1~1.0 mmol/L로 변화시키고, 시간에 따른 각 중금속 이온의 농도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 이들 중금속 이온은 반응 시간이 60분 정도에 이르러 대체로 평형 흡착량에 도달하였

Table 2. Chemical composition and cationic exchange capacity (CEC) of scoria

Chemical composition (%)											CEC (meq/100g)
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 [‡]	
41.75	17.16	15.10	8.28	6.14	0.98	2.36	3.23	0.19	0.63	3.80	6.12

LOI[‡]: Loss on ignition

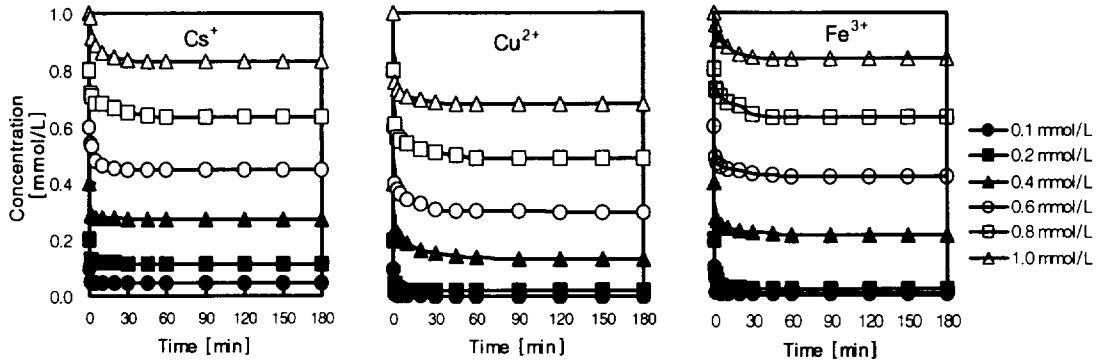


Fig. 2. Concentration profiles with initial solution concentration for the adsorption of Cs^+ , Cu^{2+} and Fe^{3+} by a scoria (scoria weight: 5.0 g/500mL; particle size: 200/270 mesh).

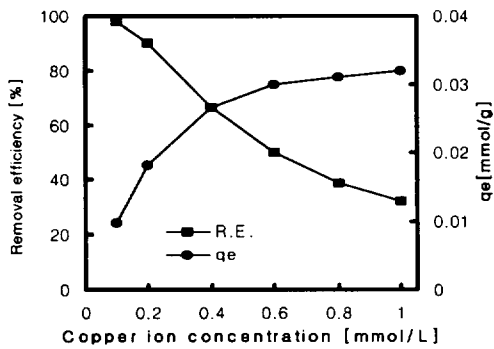


Fig. 3. Effect of initial solution concentration on the adsorption of copper ion by a scoria (scoria weight: 5.0 g/500mL; particle size: 200/270 mesh).

는데, 중금속 흡착에 미치는 반응 시간의 영향을 고려하면 반응 시간이 증가할수록 흡착량은 커지나 60분 이후에는 거의 평형에 도달하여 그 이상의 시간에서는 흡착량이 계속 증가하지는 않음을 알 수 있었다.

Figure 3은 용액 중에 함유된 Cu^{2+} 의 초기 농도 변화가 흡착 평형에서 제거율 및 스코리아의 단위 무게당 Cu^{2+} 의 흡착량에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. Cu^{2+} 용액의 초기 농도가 높을수록 Cu^{2+} 의 제거율은 낮아지나 스코리아의 단위 무게당 Cu^{2+} 의 흡착량은 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 활성탄과 같은 흡착체에 의한 흡착 현상에서 일반적으로 관찰되는 현상이고, 국내산 천연 제올라이트를 사용하여 Cu, Mn, Pb, Sr 등의 2가 중금속 이온의 제거 실험

시 중금속 용액의 초기 농도가 높아질수록 중금속 이온의 제거율은 낮아지나 제거량은 증가하였다는 감등 (1999)의 보고, *Zoogloea ramigera*의 미생물을 사용하여 Cu^{2+} 이온을 흡착할 때 초기 Cu^{2+} 이온 농도가 높을수록 흡착량이 증가하였다는 Norberg와 Peterson (1984)의 보고 및 *Undaria pinnatifida* 등 해양 갈조류의 생물 흡착제를 사용한 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} 등의 흡착시 생물 흡착제의 단위 무게당 중금속 이온의 흡착량이 증가하였다는 보고 (Kam et al, 1997; Lee et al, 1997; Kam and Lee, 1998)와 일치하였다. 그림에는 나타나지 않았지만 다른 중금속 이온에 대해서도 동일한 결과가 얻어졌다.

Figure 4는 0.6 mmol/L의 중금속 이온 농도에서 중금속의 평형 흡착량의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 스코리아의 중금속 평형 흡착량 q_e 은 Cu^{2+} 의 경우가 가장 높은 것으로 나타났으며, $Cu^{2+} > Fe^{3+} > Cs^+$ 의 순이었다. 이는 스코리아의 흡착 부위와 중금속 이온간의 선택성, Table 3에 표시된 각 중금속 이온의 이온 반경, 수화 이온의 반경, 수화 에너지의 복합적인 상호 작용에 기인되는 것으로 사료된다. 일반적으로 수화 이온의 반경이 작아짐에 따라 이온 흡착량이 커지며 수화 이온의 반경이 커짐에 따라 흡착제 세공의 3차원 구조내로 들어가지 못하여 표면에서만 흡착이 일어나고 (Volesky, 1990), 수화 에너지가 크면 수화 이온 자체의 안정성이 크게 증가하여 수화된 물분자가 쉽게 제거되지 않아 수화된 상태로 존재하여 흡착제의 세공내로 확산이 어렵

Table 3. The radii, hydration radii and hydration energies of ions (Moon and Jhon, 1986)

Ion	Radius ^{a)} (Å)	Hydration radius ^{b)} (Å)	Hydration energy ^{b)} (KJ/mol)
Cs^+	1.83	3.06	308.4
Cu^{2+}	0.87	2.11	2068.6
Fe^{3+}	0.79	2.07	4309.5

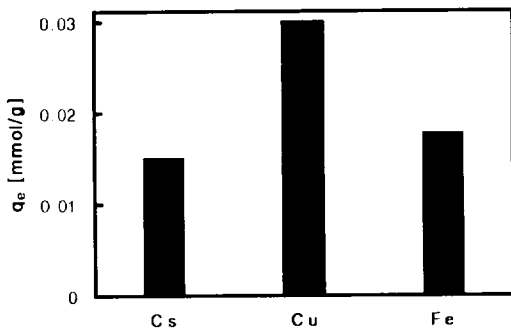


Fig. 4. Comparison of heavy metal uptakes by a scoria (scoria weight: 5.0 g/500mL; particle size: 200/270 mesh; heavy metal concentration: 0.6 mmol/L).

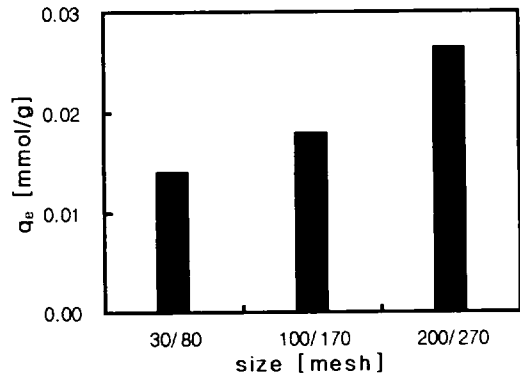


Fig. 5. Effect of particle size on uptake of copper ion by a scoria (scoria weight: 5.0 g/500mL; initial copper ion concentration: 0.4 mmol/L).

고 표면에서만 이온의 흡착이 일어난다. 따라서 Cu^{2+} 이온의 높은 흡착량은 스크리아의 흡착 부위에 대한 높은 선택성에 기인된다고 사료된다. 국내산 천연 제올라이트를 이용한 중금속 이온의 제거 연구 (미발표)에서 Cs^+ 이온은 Cu^{2+} 와 비슷한 높은 흡착량을 보였으나, 본 연구에서 낮은 흡착량을 보이는 것은 흡착제인 스크리아의 흡착 부위에 대한 이온 선택성은 높으나 이온 반경, 수화 반경이 커서 스크리아의 세공내로 확산되지 못하고 표면에서만 흡착이 일어나기 때문인 것으로 사료되고, Fe^{3+} 이온은 이온 반경, 수화 반경은 작으나 수화 에너지가 매우 크므로 수화된 상태로 흡착되기 때문인 것으로 사료된다.

스크리아의 입자 크기의 영향

스크리아의 입자 크기에 따른 Cu^{2+} 흡착능을 살펴보기 위하여 Cu^{2+} 의 초기 농도 0.4 mmol/L에 대해 스크리아의 양을 5.0 g으로 일정하게 하고 입자의 크기를 35/80, 100/170 및 200/270 mesh의 3분류로 달리하여 평형 흡착량의 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 입자가 작을수록 중금속 이온의 평형 흡착량이 크게 나타남을 알 수 있다. 그림에는 표시하지 않았지만 다른 이온에 대해서도 동일한 결과가 얻어졌다. 이는 입자 크기가 작을수록 표면적이 증가하고 또한 제올라이트 표면에서 세공내의 제거부위까지 확산 거리가 짧아져서 중금속 이온과의 접촉 기회가 증가하여 평형 제거량이 증가하는 것으로 사료된다. 이 결과는 송 등 (1998)의 천연 제올라이트의 NH_4^+ 이온 교환 반응에서 입자의 크기가 작을수록 NH_4^+ 이온의 이온 교환 속도 및 이온 교환 용량이 증가하였다는 결과와 일치하였다.

스크리아 양의 영향

스크리아의 투입량에 따른 중금속 흡착량 및 제거율을 검토하기 위하여 Cu^{2+} 의 초기 농도 0.6 mmol/L에 대해 스크리아의 양을 2.5, 5.0 및 10.0 g으로 변화시키면서 구한 각 중금속 이온의 흡착량 및 제거율을 Fig. 6에 도시하였다. 그림에서 보면 스크리아의 양이 많아질수록 각 중금속 이온의 제거율은 높

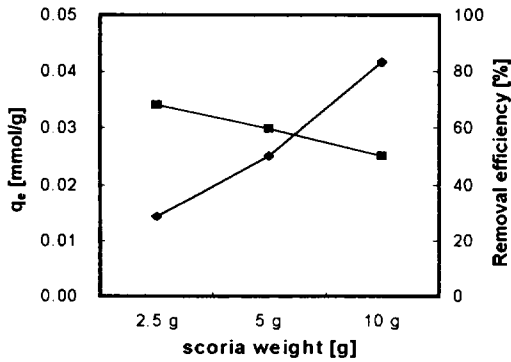


Fig. 6. Effect of scoria weight on the uptake of copper ion (particle size: 200/270 mesh; copper ion concentration: 0.6 mmol/L).

아지나 흡착량은 감소하였는데, 그림에는 표시하지 않았지만 다른 이온에 대해서도 동일한 결과가 얻어졌다. 이는 스코리아의 양이 많아질수록 흡착 표면적이 증가하기 때문에 중금속 이온의 제거율은 증가하지만 단위 부피내에 흡착제의 양이 일정량 이상으로 상대적으로 많아짐에 따라 흡착제간의 거리가 가까워져 중금속 이온에 대해 흡착 부위가 공유되거나 흡착 부위사이의 상호 방해작용, 그리고 초기농도가 같아도 반응이 진행됨에 따라 반응계에 잔존하는 중금속 이온의 농도가 제올라이트의 양이 많아질수록 상대적으로 낮아지기 때문인 것으로 사료되었다. 따라서 흡착제를 이용하여 중금속을 흡착 제거하고자 할 경우, 용액내 흡착제의 농도를 너무 높게 하는 것은 흡착제의 효율을 떨어뜨릴 것으로 생각되며, 앞의 초기 중금속 이온 농도 변화에서 얻어진 결과와 본 실험의 결과로부터 용액 중에 존재하는 중금속 이온의 농도를 알 경우에는 원하는 흡착 시간에 적절한 흡착제의 투입량을 결정하는 것이 가능할 것으로 사료된다.

용액 pH의 영향

스코리아의 중금속 이온 흡착 제거에 용액 pH가 미치는 영향을 살펴보기 위해 0.4 mmol/L의 각 중금속 용액에 HNO₃/NaOH 용액으로 pH를 3, 4, 5, 6 및 7로 다양하게 조정하고, 200/270 mesh의 스코리아 5.0 g을 가하여 중금속 흡착 실험을 하여 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 pH 변화에

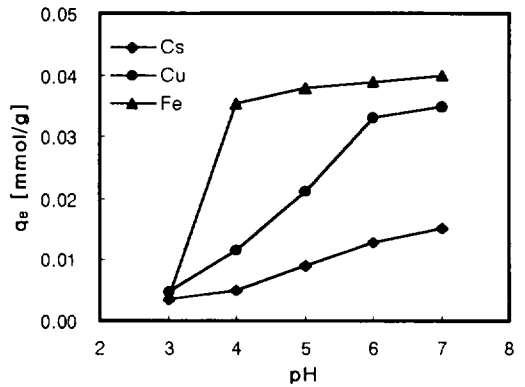


Fig. 7. Effect of pH on the uptakes of heavy metal ions by a scoria (scoria weight: 5.0 g/500mL; particle size: 200/270 mesh; heavy metal concentration: 0.4 mol/L).

따른 중금속 이온 흡착량의 변화가 대단히 크다는 것을 알 수 있었다. 즉, pH가 감소할수록 중금속 이온의 흡착량은 감소하였고, pH가 증가할수록 높은 흡착량을 나타내었다. 이는 낮은 pH에서는 높은 농도로 존재하는 H⁺ 이온이 스코리아의 흡착 부위에 중금속 이온과 경쟁적으로 반응하기 때문인 것으로 사료된다.

용액 중 중금속 이온을 제거할 때, 금속 수산화물이 형성되는 것과 중금속 이온 제거와는 엄밀히 서로 다른 메카니즘으로 분류할 수 있다. 본 실험에 사용된 중금속 이온 중 Cu²⁺, Fe³⁺ 이온은 pH 7 이상에서 수용액 중의 OH⁻ 이온과 반응하여 음이온의 수산화 착이온을 형성하거나 중금속 이온과의 곱이 각 중금속 이온 수산화물의 용해적 (Ksp)를 초과하게 되면 수산화 침전물을 형성하여 순수한 중금속 이온 제거 반응을 어렵게 한다. 유 등 (1997)에 의하면 석탄회나 활성탄을 흡착제로 사용할 때 중금속 성분이 함유되어 있는 용액의 pH가 금속 수산화물이 형성되는 pH에 가까워질수록(즉 pH가 증가할수록) 흡착 또는 분리가 잘 이루어 졌다고 하였으며, 본 실험 결과와 일치하고 있다.

Fe³⁺ 는 pH가 증가함에 따라 매우 높은 흡착량을 보이는데, 이는 pH가 증가함에 따라 수용액 중의 OH⁻ 이온의 증가와 함께 Fe³⁺ 의 매우 낮은 용해적 (Ksp Fe(OH)₃ = 1 x 10⁻³⁶) 때문인 것으로 사료된다.

흡착 등온식

본 실험에서 사용한 스킨아에 의한 중금속 이온의 회분식 흡착 반응에서 흡착 평형 관계식을 얻기 위하여 일반적으로 폐수 중의 특정 물질이 흡착제에 의해 흡착 제거되는 양을 나타내는 Freundlich 흡착 모델식 및 Langmuir 흡착 모델식에 적용하여 검토하였다. 이들 모델식은 표면의 특성과 흡착제와의 친화성을 나타낼 수 있는 상수로서 표현된다.

Freundlich 모델식은 불균일한 표면을 가진 흡착제에 대해 매우 잘 적용되며, 식(2)과 같이 나타내어진다.

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서 K와 1/n은 흡착제의 특성에 따라 결정되는 매개 변수로서, K값은 특정 중금속에 대한 흡착제의 상대적인 흡착용량, 1/n은 흡착강도를 나타낸다.

또한 Langmuir 모델식은 보통 흡착 분자간에 상호 작용 없이 단분자 흡착의 가정하에서 얻어진 식으로서 식(3)과 같이 표현 된다.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

여기서 q_{max}는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며, b는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다.

실험적으로 흡착 평형 모델식을 구하기 위하여 20 °C에서 각 중금속 이온의 농도를 0.1 mmol/L에서 1.0 mmol/L까지 변화시키고, 200/270 mesh의 스킨아를 사용하여 구한 흡착등온식을 Fig. 8에 나타내었

다. 이 농도 범위에서 Cs⁺, Cu²⁺ 및 Fe³⁺ 자체의 pH는 각각 5.3~5.2, 5.3~5.0, 3.7~3.1 였으나, 스킨아를 넣자마자 pH는 각각 6.5~6.4, 6.2~5.2, 5.3~3.2로 크게 증가하였으나, 흡착 평형 후에는 각각 6.5~6.4, 6.3~5.2, 5.4~3.2로 거의 변화가 없었다. 이들 실험 결과를 Freundlich 식 (식 2)과 Langmuir 식 (식 3)에 적용하여 비선형회귀법으로 구한 흡착 파라미터를 Table 4에 나타내었다. 그림 및 표의 r²에서 알 수 있는 바와 같이 스킨아에 의한 중금속 이온의 흡착능은 Fe³⁺를 제외하고 Freundlich 식 또는 Langmuir 식으로 표현할 수 있으나 Freundlich 식이 보다 나은 적합성을 보임을 알 수 있었다. Fe³⁺의 경우 Freundlich 식에서 낮은 상관성 (r²=0.504)을 보이는데, 이는 초기 Fe³⁺ 이온의 농도가 낮을 경우 (0.2 mmol/L 이하)에는 pH가 4이상이고, Fe(OH)₃의 낮은 용해적 (1×10⁻³⁶)으로 흡착반응 대신 침전 반응이 일어나고, 그보다 높은 농도에서는 pH가 3.2이하로 흡착반응이 일어나, 높은 수화에너지 (4309.5 KJ/mol)로 세공내로

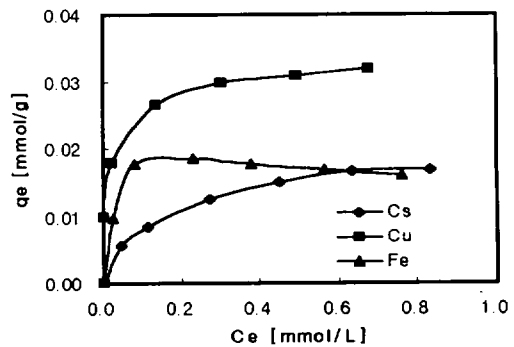


Fig. 8. Adsorption isotherms of heavy metal ions by a scoria (scoria weight: 5.0g/500mL; particle size: 200/270 mesh).

Table 4. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the adsorption of heavy metal ions by a scoria

Heavy metal ion	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	K	1/n	r ²	q _{max} (mmol/g)	b	r ²
Cs ⁺	0.200	0.403	0.987	0.0181	9.42	0.984
Cu ²⁺	0.0374	0.207	0.978	0.0298	267.30	0.945
Fe ³⁺	0.0187	0.082	0.504	0.0179	297.12	0.933

확산이 어려워 스코리아의 표면에서만 흡착이 일어나 흡착량이 낮기 때문인 것으로 사료된다. 즉 Fe^{3+} 의 농도 변화에 따라 pH 변화가 크고, 이에 따른 침전 반응과 흡착반응이 따로 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

Cu^{2+} 의 K와 q_{max} 는 각각 0.0374, 0.0298 mmol/g으로 Cs^+ 의 0.200, 0.0181 mmol/g 및 Fe^{3+} 의 0.0187, 0.0179 mmol/g에 비해 약 2배의 높은 흡착능을 보임을 알 수 있었다. Figure 6의 초기농도 0.6 mmol/L에서는 Fe^{3+} 의 흡착량이 Cs^+ 보다 높았으나, 이 농도범위에서 이들 값이 비슷한 값을 보이는 것은 위에서 언급한 Fe^{3+} 의 초기농도에 따라 용액의 pH가 달라지고 이에 따른 침전 반응과 흡착 반응이 일어나 흡착량에 큰 차이를 보이기 때문인 것으로 사료된다.

결 론

본 연구는 화산 지역이라는 제주도의 지형학적 특성 때문에 다량 산재해 있는 스코리아를 채취하여 이의 물리화학적 특성을 살펴 보고, 이를 사용하여 Cs^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} 등의 중금속 이온에 대해 흡착 특성을 체계적으로 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 스코리아의 주결정상은 사장석, 휘석, 자철석으로 이루어져 있었고, $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 의 함량이 74 %로 주요 구성성분임을 알 수 있었다.
2. 스코리아-중금속계가 평형 상태에 도달하는 시간은 60분 정도에 이르러 평형 흡착량에 도달하였고, 초기 중금속 이온의 농도가 높을수록 중금속 이온의 제거율은 낮아지나 단위 무게당 흡착량은 증가하였다.
3. 스코리아에 의한 각 중금속 이온의 흡착능은 스코리아의 흡착 부위와 중금속 이온간의 선택성, 각 중금속 이온의 반경, 수화 이온의 반경 및 수화 에너지의 복합적인 상호 작용에 의해 $Cu^{2+} > Fe^{3+} > Cs^+$ 의 순이었다.
4. 스코리아의 입자 크기가 작을수록 표면적이 증가하고 흡착 부위로의 확산 거리가 짧아져 중금속 이온의 흡착량 및 흡착속도가 증가하는 것으로 나타났다.

5. 스코리아의 중금속 이온 흡착량은 스코리아의 양이 많아질수록 흡착 표면적의 증가로 제거율은 높아지나 중금속 이온에 대한 흡착 부위의 공유 또는 흡착 부위 사이의 상호 방해 작용에 기인하여 흡착량은 감소하였다.
6. 중금속 이온의 흡착에 미치는 pH의 영향은 매우 컸으며, 용액 중의 pH에 따라 존재하는 H^+ 이온과 중금속 이온과의 흡착 부위에 대한 경쟁적인 반응에 기인하여 pH가 증가할수록 높은 흡착량을 나타내었다. 특히 Fe^{3+} , Cr^{3+} 이온은 pH가 증가함에 따라 형성되는 이들 이온의 수산화물의 낮은 용해도의 효과로 다른 중금속 이온에 비해 매우 높은 값을 보였다.
7. 중금속 이온의 흡착 실험에서 얻어진 흡착 평형관계는 Fe^{3+} 이온을 제외하고 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 표현할 수 있으나 Freundlich식보다 나은 적합성을 보였다.

참고 문헌

- EPA. 1991. Recovery of metals from sludges and wastewaters. EPA/600/S2-91/041, 548-028/40080, No. 127.
- Kam, S.K., D.H. Lee and M.G. Lee. 1997. Biosorption of copper and zinc by biomass of marine brown algae in Cheju Island. Environ. Eng. Res., 2, 181~190.
- Kam, S.K. and M.G. Lee. 1998. Characteristics of chromium biosorption by marine brown algae as biosorbents. J. Korea Technol. Soc. Water and Waste Water Treatment, 6, 11~23.
- Lee, M.G., S.K. Kam and D.H. Lee. 1997. Lead biosorption by biosorbent materials of marine brown algae *U. pinnatifida*, *H. fusiformis* and *S. fulvellum*. J. Korean Fishies Soc., 30, 936~943.
- Mattuschka, B. and G. Straube. 1993. Biosorption of metals by a waste biomass. J. Chem. Tech. Biotechnol., 58, 57~63.
- Moon, M.J. and M.S. Jhon. 1986. The studies on

- the hydration energy and water structures in dilute aqueous solution. Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 1215~1222.
- Norberg, A.B. and H. Person, 1984. Accumulation of heavy metal ions by *Zoogloea ramigera*. Biotechnol. Bioeng., 26, 239~246.
- Page, A.L., 1985. Methods of Soil Analysis (2nd ed.). Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Am. Soc. Agron. Inc., Soil Soc. Am. Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Thomas, E.H. and P.D. Drew, 1989. Metal finishing and processing. WPCF, 61, 897-901.
- Volesky, B., 1990. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Boca Raton, FL., 11.
- Volesky, B., H.A. May-Philips and Z.R. Holan, 1993. Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. Biotechnol. & Bioeng., 41, 826~829.
- Weber, W.J. and J.C. Morris, 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. San. Eng. Div., Am. Soc. Civil Eng., 89, SA2, 31.
- 감상규 · 김덕수 · 이민규, 1999. 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 2가 중금속 이온 제거능의 비교 · 검토. 한국환경과학회지, 8, 399~409.
- 강영주 · 오태문 · 이민규, 1990. 여과법에 있어서 여재(scoria) 크기에 따른 갈조류 추출 폐수의 처리효과. 제주대학교 논문집, 30, 119~124.
- 송창수 · 김희준 · 정태학, 1998. 천연제올라이트의 암모늄이온교환에 미치는 입자 크기 및 온도영향에 관한 연구. 대한상하수도학회지, 12, 75~80.
- 유정근 · 홍성창 · 김인기 · 고경민 · 이시진, 1997. 석탄회의 중금속 흡착제어특성에 관한 연구. 대한환경공학회지, 19, 651~660.
- 이민규 · 강정환 · 강영주, 1992. 감태폐수의 송이 여과층 높이에 따른 여과속도와 용양인자에 관한 연구. 화학공학, 30, 731~737.