

Olivine를 이용한 중금속 흡착 특성에 관한 연구

김태영*, 양수경, 강현숙, 박기민, 김환범, 김승재, 조성용
 전남대학교 환경공학과
 (tykim001@chonnam.ac.kr*)

A study of adsorption characteristics of heavy metals using olivine

T.Y.Kim*, S.K.Yang, H.S.Kang, G.M.Park, H.B.Kim, S.J.Kim, S.Y.Cho
 Department of Environmental Engineering Chonnam Nat'l. University
 (tykim001@chonnam.ac.kr*)

서론

도금, 제철 및 제강 석탄건류 산업장에서 발생하는 폐수 중에는 납, 니켈, 크롬, 카드뮴, 구리 등의 유해 중금속이 상당량 함유되어 있다. 이러한 중금속 함유 폐수를 자연계에 방류하거나 재활용하기 위해서는 중금속을 폐수로부터 반드시 제거하여야 하며, 중금속의 회수는 환경보호 측면에서 뿐만 아니라, 소중한 자원의 재활용 측면에서도 중요하다. 폐수중의 중금속 제거에는 화학적 침전법, 이온교환법, 막분리법 및 흡착법 등이 일반적으로 가장 널리 이용되고 있지만, 폐수로부터 오염물질을 가장 경제적으로 처리하기 위해서는 흡착제를 이용한 흡착법이 가장 많이 이용되고 있다.

감람석은 크리솔라이트 또는 올리빈이라고도 하며, 화학성분은 $(Mg,Fe)_2SiO_4$ 이고 주상결정을 이루지만, 결정이 분명하지 않은 것도 있다. 감람석은 올리브색 또는 황갈색을 띠며, 투명 또는 반투명하며, 경도 6.5~7, 비중 3.2~3.4이다.

본 연구에서는 감람석을 이용하여 중금속 (Cu, Pb, Zn, Cd)의 흡착 특성에 대해 연구하였다.

이론

다공성 물질에 의한 흡착은 3단계 즉, 입자외부표면의 유체경막에서 물질전달, 입자내부 확산, 입자내부표면에서의 흡착순서로 이루어진다. 위의 3단계 중에서 속도가 가장 느린 단계가 전체의 흡착속도를 지배하게 된다. 흡착제에 의한 물질의 분리과정은 입자내부에서 확산과정이 유효속단계가 되며 확산계수를 결정하는 방법에는 많은 방법들이 제시되고 있으나, 일반적으로 확산모델에 의해 제시된 농도곡선과 실험에 의해 구한 농도곡선을 비교하여 결정한다. 그러므로 확산계수는 흡착제가 갖는 고유한 확산계수이기 보다는 여러 가지 요인 즉, 입자내부에서 물질의 이동에 관여하는 세공확산, 표면확산 등 종합적인 저항을 나타내는 유효확산계수가 된다. 흡착초기에는 입자내부의 저항이 무시될 수 있고 표면에서의 농도가 거의 0에 가깝기 때문에 다음과 같은 물질수지식을 세워 물질전달계수 (k_f)을 구할 수 있다.

$$V \left(\frac{dC_b}{dt} \right) = -k_f a (C_b - C_s) = -k_f a C_b \quad (1)$$

$$C_b = C_{b0} \quad \text{at } t = 0 \quad (2)$$

여기서, V 는 용액의 부피(m^3), a 는 흡착제의 비표면적(m^2)을 나타낸다.

$$a = 3W / \rho_p R_p \quad (3)$$

위 식의 해는 다음과 같다.

$$\ln \left(\frac{C_b}{C_{bo}} \right) = \frac{k_f a}{V} \cdot t \quad (4)$$

Eq. (4)에서 $\ln \left(\frac{C_b}{C_{bo}} \right)$ vs. t 을 plot하여 기울기로부터 물질전달계수인 k_f 을 구할 수 있다.

재료 및 실험방법

본 연구에서 사용한 감람석은 자말을 이용하여 분쇄한 다음 sieve을 이용하여 일정한 크기의 (200mesh) 시료를 준비하였다. 감람석 내에 존재하는 불순물을 제거 하기위해 증류수로 수회 끓인 후 진공건조기에서 72시간 동안 423.15K의 온도로 건조시킨 다음 수분의 영향을 고려하여 실리카겔이 채워진 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

감람석에 대한 단일성분의 중금속의 흡착등온식과 흡착효율을 알아보기 위하여 평형실험을 하였다. 300ml 삼각플라스크에 각각의 중금속 초기농도가 0.787 mol/m^3 인 용액 200ml 취하고, 여기에 정량된 감람석을 넣은 후 항온(25°C)이 유지되는 shaker에서 4일 동안 흡착시킨 후 용액중의 단일성분의 잔류농도인 중금속 농도를 ICP를 이용하여 평형흡착량을 구하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 감람석 powder에 의한 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 의 단일성분에 대한 흡착평형 실험결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는바와 같이 감람석 powder를 이용한 중금속의 흡착용량은 $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 이었다. 흡착등온식의 parameters는 최소자승법으로 구하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 흡착등온식은 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 용액의 잔류농도와 감람석 표면에서 농도가 평형에 도달하였을 때 감람석이 흡착한 흡착량과 각각의 중금속 용액 농도사이의 관계를 나타낸 것이다. Table 1은 각각의 중금속에 대한 세 가지 형태의 흡착등온식의 각각의 parameter 값과 오차 값을 나타내고 있는데, 이 결과로부터 Langmuir, Freundlich식 보다 Sips식에 의해 잘 묘사 되고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 2는 교반속도 300rpm 이상에서 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 에 대한 회분식 실험결과를 세공확산모델을 이용하여 구한 실험치와 이론치를 비교한 그림으로, 실험치와 이론치가 잘 일치함을 보여주고 있다. 감람석에 의한 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 의 흡착은 세공확산과 표면확산이 함께 이루어지고 있으나, 이들의 값은 물질전달계수의 값과 비교할 때 매우 작은 값이기 때문에 입자내부의 확산이 전체흡착공정의 율속단계인 것으로 생각되며, 각각의 중금속에 대한 유효확산계수와 물질전달계수를 Table 2에 나타내었다.

Acknowledgment

This research was financially supported by the Korea Research Foundation (KRF-Y00-316).

Reference

1. M. Mehmet, K. Irfanet and T. Melda, *J. Environ. Sci. Health*, **B35**(2), 187 2000
2. H. S. Rho, Y. K. Park and S. E. Park, *J. of Industrial and Engineering Chemistry*, **7**(5), 326 2001
3. S. C. Hong, M. S. Kim and J. G. Chung, *J. of Industrial and Engineering Chemistry*, **8**(4), 305 2002
4. D. M. Misic, Y. Sudo, M. Suzuki and K. Kawazeo, *J. Chem, Eng. Japan.*, **15**, 490 198)
5. H. Moon and C. Tien, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2024 (1987)
6. T. Y. Kim, S. J. Kim, S. Y. Cho, *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 5 2001

Table 1. Adsorption equilibrium constants of TCA onto activated carbon at 298K

Isotherm Parameters		Cu	Pb	Zn	Cd
Langmuir	q_m	0.13	0.07	0.04	0.48
	b	67.85	90.23	52.12	14.89
	error(%)	2.62	1.59	7.11	4.75
Freundlich	k	0.14	0.084	0.06	0.05
	n	9.81	5.72	4.22	3.8
	error(%)	1.01	7.40	8.23	2.83
Sips	q_m	0.13	0.07	0.042	0.49
	b	68.56	87.01	67.36	13.47
	n	1.04	1.02	0.92	1.06
	error(%)	1.01	1.14	5.42	2.51

Table 2. Kinetic parameters onto olivine adsorbent in a batch reactor.

Adsorbates	$k_f \cdot 10^5 \text{ m/sec}$	$D_5 \cdot 10^{13} \text{ m}^2/\text{sec}$	$D_p \cdot 10^{10} \text{ m}^2/\text{sec}$
Pb	1.14	5.50	2.30
Cu	0.48	2.22	0.41
Zn	0.27	0.89	0.21
Cd	0.03	0.31	0.03

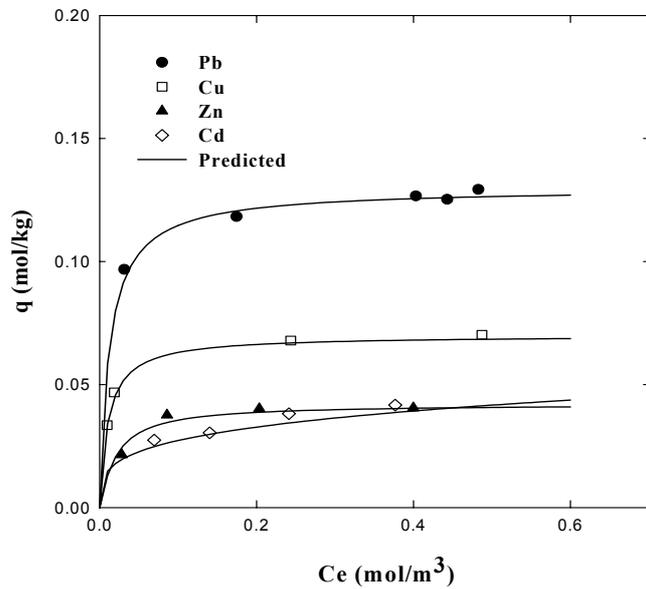


Fig. 1. Adsorption isotherm of heavy metal ions onto olivine (298K, pH 5.6)

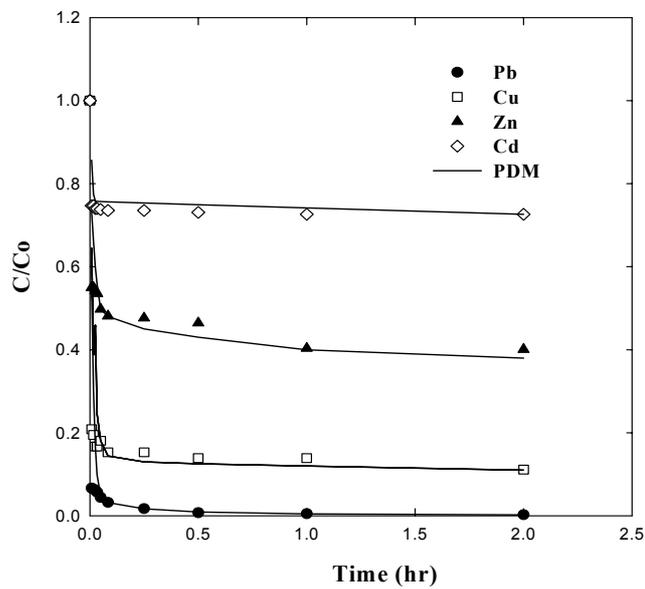


Fig. 2. Concentration decay curves of heavy metal ions in a batch adsorber (298K, pH 5.6)