



### 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



**저작자표시.** 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



**비영리.** 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



**변경금지.** 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

**저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.**

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

페타이어 표면에 형성되는 Functional  
group을 이용한 중금속( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ )  
제거에 관한 연구



濟州大學校 大學院

環境工學科

高 得 榮

2007年 2月

페타이어 표면에 형성되는 Functional  
group을 이용한 중금속( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ )  
제거에 관한 연구

指導教授 李 容 斗

高 得 榮

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2006年 12月

高得榮의 工學 碩士學位 論文으로 認准함

審査委員長 許 木 印

委 員 趙 恩 一 印

委 員 李 容 斗 印

濟州大學校 大學院

2006年 12月

A study on the removal of heavy  
metals( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) using Functional group on  
the surface of Discarded Automotive Tires

Deuk-Young Ko

(Supervised by Professor Yong-Doo Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the  
degree of Master of Engineering

2006. 12

This thesis has been examined and approved

Thesis director, Mock. Huh, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Eun-Il. Cho, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Yong-Doo. Lee, Prof. of Environmental engineering

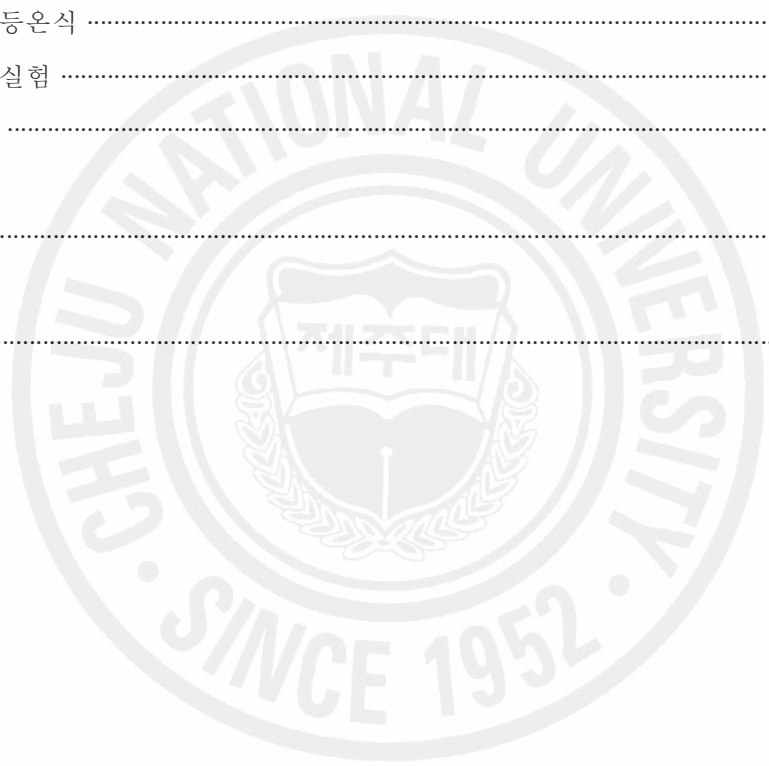
*December. 2006*

Department of Environmental Engineering  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

Summary .....	vi
<b>I. 서 론</b> .....	1
1.1 연구 배경 .....	1
1.2 국내·외 연구 동향 .....	2
1.3 연구의 내용 및 목표 .....	3
<b>II. 이론적 고찰</b> .....	4
2.1 관능기(Functional group) .....	4
2.2 흡착 기작 .....	5
2.3 흡착에 미치는 영향 인자 .....	6
2.4 흡착 등온식 .....	7
<b>III. 재료 및 방법</b> .....	10
3.1 실험재료 .....	10
3.1.1 페타이어 분말 .....	10
3.1.2 시약 .....	14
3.2 실험방법 .....	14
3.2.1 페타이어 표면에 Functional group 도입 전처리 .....	14
3.2.2 용출 시험(Dissolution test) .....	15
3.2.3 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy)분석 .....	16
3.2.4 침전 실험(Precipitation test) .....	16
3.2.5 회분식 흡착실험(Batch Test) .....	16
3.2.5.1 흡착평형실험(Kinetics Test) .....	16
3.2.5.2 등온흡착실험(Isotherm Test) .....	16
3.2.6 연속식 흡착실험(Column Test) .....	17
3.2.7 탈착 실험(Desorption Test) .....	17
<b>IV. 결과 및 고찰</b> .....	18
4.1 전처리된 페타이어 분말의 표면 SEM 분석 .....	18

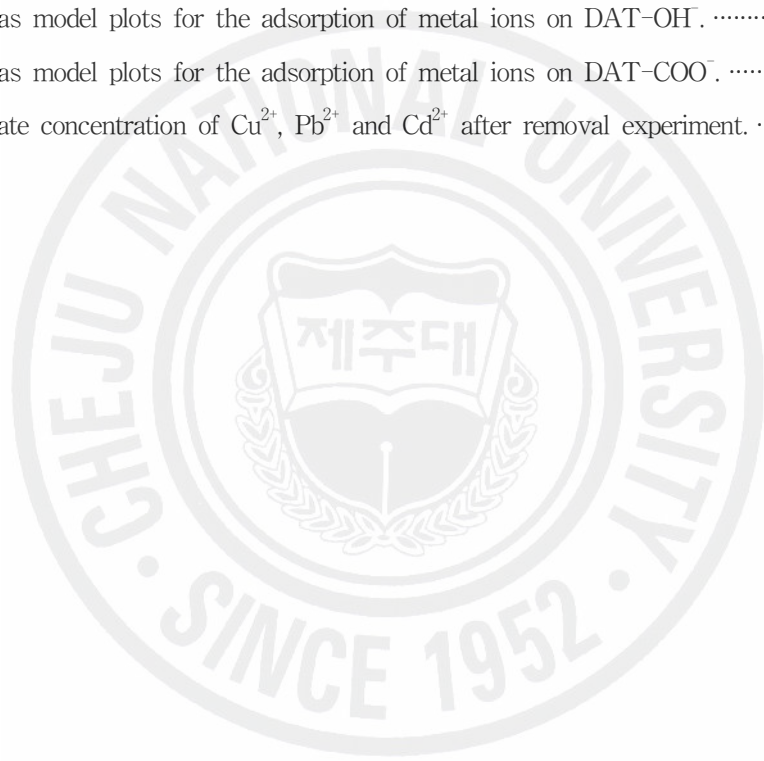
4.2 용출 시험 .....	19
4.3 FT-IR .....	20
4.4 침전 실험(Precipitation test) .....	24
4.5 회분식 실험 .....	25
4.5.1 흡착평형 실험(Kinetics Test) .....	25
4.5.2 등온흡착 실험(Isotherm Test) .....	30
4.5.2.1 pH 영향 .....	30
4.5.2.2 초기금속 이온의 농도에 따른 영향 .....	33
4.5.2.3 페타이어 투입량에 따른 영향 .....	33
4.5.2.4 흡착등온식 .....	37
4.6 연속 흡착실험 .....	40
4.7 탈착 실험 .....	45
<b>V. 결론</b> .....	46
<b>VI. 참고문헌</b> .....	47



## List of Figures

Fig. 2.1. Shapes of isotherms in terms of $q_e$ and $C_e$ . .....	7
Fig. 3.1. Consistent Elements in the Discarded Automotive tires. ....	11
Fig. 3.2. X-ray diffractogram of Discarded automotive tires. ....	12
Fig. 3.3. SEM photograph of Discarded automotive tires. ....	13
Fig. 3.4. Diagram of pre-treatment. ....	14
Fig. 3.5. Diagram by the KSLP and TCLP dissolution method. ....	15
Fig. 3.6 Diagram of adsorption experiment. ....	17
Fig. 4.1. SEM photograph of DAT after treatment with NaOH(L) and CH <sub>3</sub> COONa(R). ·	18
Fig. 4.2. FT-IR spectra of DAT, DAT-OH and DAT-COO. ....	21
Fig. 4.3. FT-IR spectra of Functional group (1)Hydroxyl group, (2)alkyl band, (3)alcohol group(-OH), (4)Carboxylate(-COO <sup>-</sup> ). ....	22
Fig. 4.4. FT-IR spectra of change after heavy metal removing on Hydroxyl group. ....	23
Fig. 4.5. FT-IR spectra of change after heavy metal removing on Carbonyl group. ....	23
Fig. 4.6. Precipitation of heavy metals of 20mg/ℓ at various pH. ....	24
Fig. 4.7. Remove rate of heavy metals for DAT by reaction time at pH 4. ....	26
Fig. 4.8. Remove rate of heavy metals for DAT by reaction time at pH 6. ....	26
Fig. 4.9. Remove rate of heavy metals for DAT-OH by reaction time at pH 4. ....	27
Fig. 4.10. Remove rate of heavy metals for DAT-OH by reaction time at pH 6. ....	27
Fig. 4.11. Remove rate of heavy metals for DAT-COO by reaction time at pH 4. ....	28
Fig. 4.12. Remove rate of heavy metals for DAT-COO by reaction time at pH 6. ....	28
Fig 4.13. The relation between adsorbents and heavy metals for sample solution contained 20mg/ℓ of Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> respectively at 25°C, 30min, 80rpm and pH 4. ....	29
Fig. 4.14. Removal of heavy metals onto DAT at varying pH. ....	31
Fig. 4.15. Removal of heavy metals onto DAT-OH at varying pH. ....	31
Fig. 4.16. Removal of heavy metals onto DAT-COO at varying pH. ....	32
Fig. 4.17. The effect of the initial metal ion concentration on DAT at pH 4. ....	34
Fig. 4.18. The effect of the initial metal ion concentration on DAT-OH at pH 4. ....	34
Fig. 4.19. The effect of the initial metal ion concentration on DAT-COO at pH 4. ....	35
Fig. 4.20. The effect of the dosage concentration on DAT at pH 4. ....	35

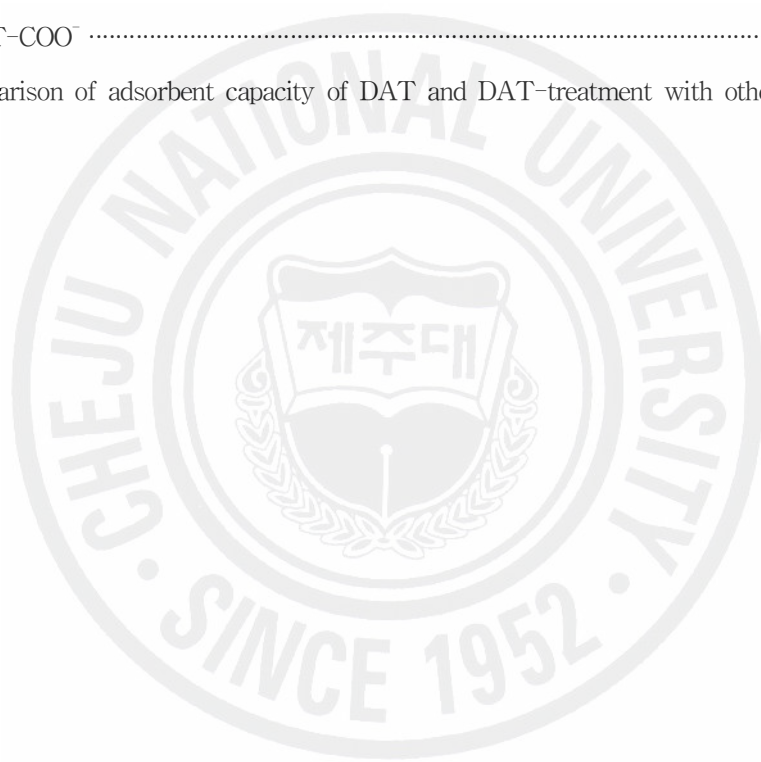
Fig. 4.21. The effect of the dosage concentration on DAT-OH at pH 4. ....	36
Fig. 4.22. The effect of the dosage concentration on DAT-COO at pH 4. ....	36
Fig. 4.23. Langmuir isotherm plots for the adsorption of metal ions on DAT. ....	38
Fig. 4.24. Langmuir isotherm plots for the adsorption of metal ions on DAT-OH <sup>-</sup> . ....	38
Fig. 4.25. Langmuir isotherm plots for the adsorption of metal ions on DAT-COO <sup>-</sup> . ....	39
Fig. 4.26. Breakthrough curve for metal ions on DAT at pH 4. ....	42
Fig. 4.27. Breakthrough curve for metal ions on DAT-OH <sup>-</sup> at pH 4. ....	42
Fig. 4.28. Breakthrough curve for metal ions on DAT-COO <sup>-</sup> at pH 4. ....	43
Fig. 4.29. Thomas model plots for the adsorption of metal ions on DAT. ....	43
Fig. 4.30. Thomas model plots for the adsorption of metal ions on DAT-OH <sup>-</sup> . ....	44
Fig. 4.31. Thomas model plots for the adsorption of metal ions on DAT-COO <sup>-</sup> . ....	44
Fig. 4.32. Leachate concentration of Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> and Cd <sup>2+</sup> after removal experiment. ....	45





## List of Tables

Table 1.1 Standards of heavy metals for drinking water .....	3
Table 3.1 Total concentration of Discarded Automotive Tires .....	10
Table 4.1 Criteria of hazardous material according to the solid waste leaching test .....	19
Table 4.2 Analytical result of leachate from DAT and DAT-treatment .....	19
Table 4.3 Some Functional groups present on DAT-treatment .....	20
Table 4.4 Parameters of Langmuir equation for removal of heavy metals on adsorbents .....	37
Table 4.5 Thomas model parameters for removal of metal ions on DAT, DAT-OH, and DAT-COO <sup>-</sup> .....	41
Table 4.6 Comparison of adsorbent capacity of DAT and DAT-treatment with other adsorbents	41



## Summary

In this research, based on the fact that the particular Functional group such as  $-\text{COO}^-$ , phenolic OH, alcoholic OH form very strong Chelate complexes with the highly oxidized heavy metal ion which makes it effective in removal of minor heavy metal that exist in the water, comparison analysis was made on the absorption property (characteristics) of conventional powdered scrap tire with the removal rate of heavy metal ion caused by the powdered scrap tire that transfigured in aqueous solution by producing the mixed heavy metal solution that contains various heavy metal ion using the pre-treatment method that applies these Functional Group to the surface of the conventional scrap tire. Hydroxyl ( $\text{OH}^-$ ) and Carboxyl ( $\text{COO}^-$ ) were used as Functional group. Existence and non-existence was verified and particle's structural Chemical banding characteristics were examined through FT-IR. Medium property was understood through XRD, XRF, SEM. Moreover, its erupting property was understood through eruption experiment. Hereafter, through Isotherm · Kinetics Test and Column Test, individual specific invariable number and maximum absorption amount were found by respectively applying to Ho's model and Thomas model. Based on this, it was possible to explain that the transfiguring characteristics of heavy metal removal caused by transfigured powdered scrap tire as surface-binding response and forecast removal mechanism by using the ion exchange balancing system. In conclusion,

- 1) Both normal scrap tire used in this experiment and chemically transfigured scrap tire through Functional group were below of the specified waste standard and its erupting property showed the erupting tendency in the order of  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{F} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Mn, Ni, Cr}$ .
- 2) According to the result of FT-IR analysis when removing heavy metal ion using Functional group, the transfiguring characteristics of Functional group can be explained as Complexation reaction. As a result, negative electric charge is created at the surface of the scrap tire and easily bonds with metal ion with positive electric charge to form Chelate complexes which is believed to affect the removal.
- 3) In the results of Kinetics & Sorption isotherm, the absorption rate by type of heavy metal exhibited a tendency to be consistent in the order of  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$  and the absorption balance reached its absorption density within the first 5 min. This result is determined to be the fact that DAT-Functional group of metal ion rapidly spreads over the surface of scrap tire with high absorption, and all the removal rate of metal ion showed to be increased following the increase of pH, and in case of higher than pH8, the removal rate showed to be over 80%. Based on the mentioned test result, we could verify that the removal efficiency rate raised by 15 to 20 times compared to the conventional efficiency rate of scrap tire.
- 4) The Breakthrough curve was emerged to at about 5 pore point, in case of DAT- $\text{OH}^-$  it was 400 to 600 pore, and DAT- $\text{COO}^-$  was observed to be 700~1000 pore. This result proved that there is a large difference between each absorption capability, and the absorption continuity was ranked in a order of DAT- $\text{COO}^- > \text{DAT-OH}^- > \text{DAT}$ . This indicates the removal rate also drops in same order.
- 5) When the maximum absorption amount was acquired through Tomas Plot, it showed to be  $\text{Pb}^{2+}$  160~230mg/l  $\text{Cu}^{2+}$  100~180mg/l  $\text{Cd}^{2+}$  50~60mg/l, under the maximum absorption rate, the powdered scrap tire implemented by Functional group is concluded to be competitive to the popular active coal, and in aspect of price wise or convenience of use.

# I. 서론

## 1.1 연구 배경

우리나라의 급속한 산업발전과 함께 자동차 문화는 수 십 년 전부터 발전해왔다. 이에 발생하는 페타이어의 양 또한 지속적으로 증가 하는 추세이며, 근래에는 매년 270,000톤 이상의 페타이어가 발생하고 있으며(대한타이어공업협회지 2006년 1호) 이는 여러 가지 사회적 문제점을 야기 시키고 있으나, 이에 대한 뚜렷한 대안은 지금도 없다고 할 수 있다. 1990년대 까지만 해도 매년 발생하는 페타이어는 매립, 소각, 군부대 진지 구축용, 단순 원형이용 등에 의해서만 처리 되어왔다. 매립에 의한 처리방법은 매립지 부족, 환경오염 및 지역주민의 기피 등으로 매립지 확보에 한계가 있을 뿐만 아니라 토양의 균열과 침해의 원인이 된다. 또한 소각은 시설비의 부담과 대기오염의 문제가 뒤따른다. 이러한 페타이어 처리법은 이미 수년전에 그 한계성을 보였으며, 따라서 이러한 시기에 재활용은 유효자원의 재이용과 폐기물 발생의 최소화를 통해 생산성 향상과 환경보전을 동시에 달성하는 최상의 방법이라는 것은 논할 여지도 없으나 이에 따른 경제성 문제 및 기술개발의 부진으로 어려움을 겪어 왔다.

근래에는 페타이어를 이용한 여러 가지 가공품을 생산, 재활용함으로써 부가가치를 창출하는 하나의 자원으로써 그 인식이 바뀌어 가고 있으며, 이에 맞게 시행된 자원의절약과재활용촉진에관한법률(생산자책임재활용제도)에 따라 환경부는 페타이어의 재활용 의무량 을 산정·고시 하게 이르렀으며 우리나라 50여개의 페타이어 재활용업체를 활용하여 환경부의 물질회수 재활용 정책방향에 맞추어 보다 부가가치가 높은 재활용제품 및 신제품의 개발 등을 통해 가공이용 비중을 높여 매년 발생하는 페타이어를 자원으로써 활용하고 있다.

재활용 방법에는 크게 가공이용, 열 이용, 원형이용 으로 나누어서 구분할 수 있으며 재활용 총량은 매년 증가 하고 있는 추세이다. 페타이어 재활용 중 페타이어의 입자를 작게 하기 위한 분쇄기술은 적용하기 쉬운 방법 중의 하나이다. 또한 이러한 공정은 기존의 장비를 변화 시키지 않고 간단히 적용될 수 있는 분야이다. 따라서 분말가공이 주목을 받고 있다. 외국의 경우 이미 수년전부터 페타이어를 자원으로 재활용하기 위한 연구(Knocke W. R, Hemphil)가 계속되고 있으며, 특히 페타이어가 폐수 중에 함유된 중금속을 제거 하는 유용한 흡착제로 이용될 수 있다는 것이 여러 번 보고된 바 있고(박재광 1993), 페타이어의 흡착특성을 이용하여 침출수의 유기물 및 중금속의 제거제로 난지도 및 김포매립장에 적용한 것으로 알려져 있다. 그러나 흡착제로서의 효율 면에서는 미흡 한 점이 많다고 보고되어 있다<sup>[1]</sup>. 이에 페타이어를 이용 고효율의 흡착제를 제조하기 위하여 본연구가 수행된 것이다.

현대사회 발전을 주도하는 산업형태가 대부분 공해 배출형이며, 인구의 집중화와 함께 유해독성물질의 대량 방출은 이미 자연계에 중대한 위협요소가 되고 있다. 따라서 세계보건기구인 WHO에서도 음용수에 대해 중금속 중 인류의 건강에 유해한 각종 중금속에 대한 규제 농도를 일정 농도이하로 엄격한 규정을 하고 있다. 중금속은 비중이 4~5 이상인 모든 금속류의 총칭이다. 중금속은 약 65개 정도의 금속원소들로 자연계에 존재하며 이들의 분류는 정확히 이뤄지지 않고 있으며, 생물학적으로 불 필요수원소로서 요구되거나 또는 요구 되지 않는 원소로서 물리, 화학 그리고 생물학적으로 가역적인 특성을 보이는 그룹으로 분류되고, 또한 활성을 갖는 미생물체 또는 다른 생물체에 독성효과를 나타내는 그룹으로 정의 되고 있다.

주요 중금속 배출원은 산업폐수, 도시하수, 농약살포, 폐슬러지 등이 있으며, 특히 도금공장이나, 제련, 피혁, 안료, 농약 및 약품제조업체 등에서 다량으로 배출 되고 있는 것으로 잘 알려져 있다.

중금속이 인체에 축적되어 나타나는 현상은 중금속 종류에 따라 다양하게 나타난다. 그 중 본 연구에서 선택된 중금속( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ )으로서 카드뮴중독현상은 기침만 해도 뼈가 부스러지며 사지에 큰 통증을 느끼고 골격의 현저한 변형 및 말초신경장애, 빈혈, 임파구 감소, 당뇨 등의 증상이 나타난다. 일본에서는 1946년 도야마현 지역의 주민들이 허리, 사지 등이 쭈시고 아프다는 증상이 나타났고 전신의 통증 때문에 이따이이따이 병으로 명명되었다. 납의 중독 현상은 노출량과 노출 기간에 따라 다르나 거의 대부분 만성적으로 나타나며 초기에는 피로, 두통, 수면장애, 식욕부진, 근육 및 관절통을 느끼게 된다. 납중독의 임상적 유형을 위장형, 신경근육형, 뇌증형의 3가지로 구분하기도 한다. 구리는 다른 금속에 비하여 비교적 독성이 적고 또 동식물의 성장에 필수적인 미량금속중의 하나로서 혈액소합성에 관여 하며 철흡수, 성장촉진, 색소침착, 조직방어 등의 작용을 하고 부족할 때는 빈혈 등을 일으킨다. 또한 구리 독성효과는 사람보다도 물고기나 식물성 플랑크톤에 미치는 피해가 크다<sup>[2]</sup>.

이런 수준의 중금속을 제거하기 위한 방법으로 흡착법, 침전법, 이온교환법, 중화법, 전기분해, 여과, 증발, 막분리 등이 활용되고 있다. 그러나 침전법 및 이온교환법은 폐슬러지량이 많이 발생하는 문제

점을 가지고 있으며, 전기분해 및 막분리법은 처리비용 자체가 막대한 경비를 요하게 되었고 복잡한 조작과정을 거쳐야만 했다. 중화 법은 그 활용 면에서 적절치 않아 흡착 법을 많이 선호 하는 실정이다<sup>[3]</sup>. 하지만 흡착제로 주로 쓰이는 활성탄의 가격이 고가여서, 중금속 폐수를 처리해야 하는 기업의 입장에서 큰 부담이 아닐 수 없다. 따라서 기업의 환경 보호 와 유지관리비를 절감 할 수 있는 측면에서 여러 방안을 모색할 필요가 있으며, 이에 맞게 페타이어를 화학 개질 변화 시켜 종래의 페타이어에 비해 고효율의 흡착제 제조는 원료 확보의 용이성과 타 흡착제와의 가격 경쟁력 및 그 활용도 면에서 매우 긍정적인 흡착제 대체제가 될 수 있을 것이다.

## 1.2 국내외 연구 동향

흡착제로 주로 쓰이는 활성탄의 대체제 연구는 국내·외적으로 많은 연구가 수행되어 왔으며, 그 원료 또한 종류가 다양하다. 본 연구에서 사용된 페타이어를 이용한 흡착제로서의 연구는 1974년 이미 Netzer 와 Wilkinson 그리고 1981년 Nocke와 Hemphill 에 의해 중금속 흡착에 관한 연구는 시작되었다. 또한 국내에서는 정연규(1986)에 의해 페타이어의 흡착효율이 연구 조사 되었다. 하지만 페타이어의 흡착효율은 활성탄에 비해 매우 낮아 이렇다 할 활용 실적이 없었으며, 이는 페타이어의 흡착효율을 높이기 위한 여러 가지 방법을 강구 하는 연구로 이어 지게 되었다<sup>[5]</sup>.

Entezari et al.(2005)은 Ultrasound wave를 이용하여 페타이어 표면구조를 깨뜨려 비표면적을 늘려 수중의 Cd(II)이온을 흡착 제거 하는 연구를 수행한바 있으며<sup>[6]</sup>, Hamadi et al(1993)와 이(1994)등은 페타이어를 이용한 활성탄 제조에 연구를 수행하였다. 이는 CO<sub>2</sub> 가스와 N<sub>2</sub> 가스를 이용 활성탄 공정을 이용 약 900~1000℃에서 활성화 시키는 방법으로 기존의 페타이어 비표면적을 약 100배 가량 증가 시켜 줌으로써 흡착 효율을 상당히 증가 시키는 연구를 수행하였다<sup>[7]</sup>. 그 외에 Vizuet et al,(2004)은 산처리를 통해 페타이어의 표면개질 변화시킴으로 수중의 Hg을 흡착제거 하는 연구를 수행 하였으며, 그 결과 pH 8 이상에서 80%이상의 제거효율을 보여준바 있다<sup>[8]</sup>. 또한 윤(1996)등은 유기산을 이용하여 페타이어의 표면적을 증대시켜 흡착능력이 향상되는 원리를 이용 페타이어를 표면개질하여 Cu(II)의 흡착·제거 기초시험을 수행하였으며 그 결과 기존의 개질되지 않은 페타이어에 비해서 10배 이상의 높은 흡착율(sorption capacity) 을 얻을 수 있었다<sup>[9]</sup>. 그 외에 안(2000)은 페타이어를 과립담체로 이용 미생물(Cryptococcus Terreus A)을 부착 증식시켜 폐놀의 흡착 제거와 악취 유발물질 제거 에 관한 연구를 통해 경제성 있는 악취제거 장치 개발을 위한 연구를 수행하였다<sup>[10]</sup>. 그 밖에 이(2003)는 페타이어 분말을 이용하여 가격이 저렴하고 계면결합력을 증가시킬 수 있고 기계적 강도가 우수한 재활용품 제조 개발을 위한 연구로서 페타이어의 고무분말을 폴리에틸렌 등의 고분자물질과 혼합시켜 Rubber-Plastic 복합재료를 제조하여 재활용품 개발을 위한 기초 연구를 수행하였다<sup>[11]</sup>.

이 외에 활성탄 대체제로 페타이어 뿐 만 아니라 Zeolite, Iron-Coated Sand, Clay, Fly-ash, Oyster Shell, Reed, granular activated carbon(GAC), powdered activated carbon(PAC), Crab Shell, Scoria , Seaweed 등 여러 폐기물을 이용한 흡착제 개발 연구가 수행 되고 있으며 여러 가지 전처리 방법을 이용 흡착능력을 향상 시키는 연구도 계속 진행 되고 있다<sup>[12-19]</sup>.

위 모든 국내외적 연구 활동 결과를 볼 때 페타이어가 활성탄 대체제로서의 가능성을 가지고 있으며 경제적으로 가격이 낮은 활성화 전처리 방법을 강구 한다면 흡착제로서의 사용에도 무리가 없음을 알 수 있었다.

### 1.3 연구의 내용 및 목표

본 연구에서는 Stevenson, F. J.(1988) 및 Bounheng(2005)<sup>[16]</sup> 등의 연구에서  $-COO^-$ ,  $-phenolic\ OH$ ,  $-alcoholic\ OH$  등이 높은 산화상태( $>2^+$ )의 중금속이온들과 매우 강한 킬레이트 착화합물(chelate complexes)을 형성하기 때문에 수중에 존재하는 미량의 중금속 제거에 효과적이 다고 밝힌 Functional group을 페타이어 표면에 도입 시키는 전처리 방법(약품침지법)을 이용하여 여러 가지 중금속이 혼합된 중금속혼합용액을 제조, 수용액상에서 전 처리된 페타이어에 의한 중금속 이온 제거율을 전처리가 되지 않은 페타이어와 비교 분석 하였다. Functional group으로는 Hydroxyl 과 Carboxyl 을 이용 하였으며, 이는 FT-IR을 이용하여 그 유무를 분석하였다.

페타이어를 흡착제로 사용 하기에 앞서 SEM, XRD, XRF ,FT-IR을 이용 그 특성을 분석 하였으며, 또한 용출시험을 통하여 그 용출특성을 관찰하였다.

본 연구의 대상은 대표적인 중금속 원소인 납(Pb IV AA 족), 카드뮴(Cd II B 족), 구리(Cu I B 족)이며 이들은 수용액 내 이온화되었을 때 매우 강한 독성을 나타내어 각 국의 수질기준에 의해 엄격히 규제되고 있는 원소들이다.(Table 1.1)

Table 1.1 Standards of heavy metals for drinking water (mg/l)

Element	Korea	EPA	WHO	Japan
Cadmium	<0.01	<0.005	<0.003	<0.01
Copper	<1	<1.3	<2	<1
Lead	<0.05	<0.015	<0.01	<0.01

본 연구에서는 Functional group으로 표면개질변화된 페타이어를 이용 batch 실험과 column 실험으로 나누어서 실험 하였으며, batch 실험에선 pH , 중금속이온의 농도, 흡착제 주입 농도, 중금속 혼합용액에 의한 선도도 등의 변수에 따라 실험을 통하여 그 제거율을 알아보았으며, 침전 실험을 통해 pH 변화에 따른 침전반응을 관찰함으로 침전량 과 제거량 을 비교 할 수 있었다. 또한 column 실험에선 파과점(breakthrough curves)을 관찰하고 반응후의 흡착제에 대하여 탈착실험을 통한 탈착특성을 분석 하였다.

위의 실험을 통하여 Isotherm · Kinetics study를 수행하였고, 기존의 페타이어의 흡착 · 제거 기초시험 결과를 바탕으로 이를 통해 매년 자동차의 증가에 따라 발생량이 늘어가는 페타이어의 재활용 방안과 Fornwalt, J.H(1986)의 연구 결과에서 보여준 활성탄(PAC and GAC)의 중금속 흡착능 에 비교 하여 그 효율이 10% 정도 밖에 안 되는 기존의 페타이어를 Functional group을 이용 개질변화 시킴으로 서 흡착제로서의 효율증대, 기존의 활성탄 과 비교하여 높은 경제성 및 활용의 편의성, 흡착재료 공급의 용이성 등 기존의 활용 면 에서 페타이어가 가지는 여러 가지 장점을 바탕으로 현재 주로 쓰이고 있는 입상 활성탄의 대체제로서의 가능성을 검토하고자 한다.

## II. 이론적 고찰

### 2.1. 관능기(Functional group)

유기화합물의 분자 내에 존재 하며 그 화합물의 특징적 반응성의 원인이 되는 원자 또는 원자단이다. 동일한 작용기를 함유하는 화합물군은 유사한 거동을 나타내므로 동족계열로 분류된다. 작용기의 대부분은 헤테로원자 또는 그것을 함유하는 원자단이다. 예를 들면 알코올류의 히드록기(-OH), 카르복시산류의 카르복시기(-COOH), 케톤류의 카르보닐기(C=O)등이 이에 해당되며, 탄소-탄소 2중결합이나 3중결합도 작용기가 된다. 유기화학에서의 반응은 대부분의 경우 작용기 생성·변화를 뜻하므로 유기화학은 작용기의 화학이라고도 한다. 한편 같은 조성식을 가지면서 작용기가 다른 화합물을 구조 이성질체라고 한다. 일반적으로 유기화합물은 탄소골격과 작용기로 구성된다. 탄소 골격은 잔기(殘基)라 하며 반응성이 약하고 화학변화를 잘 받지 않는다. 잔기로서는 알킬부분·방향족탄화수소부분 또는 이 2가지로 구성되는 경우가 많으며, 같은 작용기라도 어느 부위에 붙느냐에 따라 성질은 달라진다. 예를 들면 히드록시기가 알킬기와 결합하면 알코올, 방향족과 결합하면 페놀이 된다.

관능기(Functional group)는 공통의 화학적 특성을 가지는 무리 또는 분자에서 화학 반응성을 나타내는 부분을 뜻하며 그 종류의 몇 가지만 보면 다음과 같다.

#### 1. 카르복실산(carboxylic acid) R-COOH

-COOH를 가지고 있는 화합물

-COOH의 H는 H<sup>+</sup>로서 떨어져 나가므로 약한 산성을 보이며, 수산화알칼리나 탄산알칼리 등과 반응시켜서 염을 만든다. 또 알코올과 반응하여 에스테르를 형성하고, 환원시키면 알데히드·1차 알코올 등을 생성한다.

#### 2. 알코올(alcohol) R-OH

탄화수소의 수소원자를 히드록시기 -OH로 치환한 화합물의 총칭

저급의 포화 1가 알코올(탄소가 2개에서 5개정까지의 것)은 탄수화물이나 단백질의 발효에 의해서 생성되지만, 일반적인 합성법으로는 에스테르의 가수분해, 할로젠화알킬과 새로이 침전시킨 수산화물과 반응, 알데히드·케톤·카르복시산 등의 환원, 1차 아민과 아질산과의 반응 등 여러 방법이 알려져 있다. 알코올류는 일반적으로 중성인 화합물이며, 알칼리금속이나 알카리토금속과는 직접 반응하여 알콕시드를 생성하고 유기산이나 무기산과는 에스테르를 생성한다.

#### 3. 케톤(ketone) R-CO-R

차알코올의 산화, 카르복시칼슘염의 건류(乾溜)등으로 얻는다. 카르보닐기를 가지고 있으므로 알데히드와 비슷한 성질을 나타내며, 히드록시아민과 반응하여 옥심, 히드라진류와 반응하여 히드라존을 생성하지만 환원성은 나타내지 않는다.

#### 4. 아민(amine) R-NH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>-NH, R<sub>3</sub>-NH

치환한 탄화수소기의 수에 따라서 1차아민, 2차아민, 3차아민으로 분류된다.

저급 지방족아민은 암모니아와 비슷한 냄새가 나며 물에 녹으나, 고급인 것일수록 냄새가 약해진다. 방향족아민은 물에 잘 녹지 않은 액체 또는 고체이며, 특유한 냄새가 난다. 지방족아민은 암모니아와 비슷한 약한 염기성을 보이며, 방향족아민은 이보다 더 약하다. 또, 이 염기성 때문에 산과 반응하여 염을 만든데, 이들 염을 암모늄염이라고 한다.

#### 5. 에테르(ether) R-O-R

화학적으로 안정하지만 진한 황산, 요오드화수소, 오염화인 등에서는 분해 되어 알코올과 할로젠화물을 만든다. 산소원자가 2차 또는 3차 탄소원자와 결합하여 있는 에테르 및 불포화에테르는 물은 황산이나 물과 함께 가열하면 알코올로 분해된다.

#### 6. 알데히드(aldehyde) R-CHO

케톤과 마찬가지로 카르보닐기 >C=O를 가지고 있으므로 성질이 케톤과 비슷하지만, 케톤 보다 잘 산화 된다. 알데히드는 산화되어 카르복시산으로 되기 쉽고, 공기 중의 산소에 의해 산화되는

점이 케톤과 다르지만, 카르보닐기가 첨가화합물을 만들거나 카르보닐시약과 반응하는 점 등은 케톤과 비슷하다.

## 2.2 흡착 기작

용액으로부터 고체로의 흡착은 주어진 용매-용질-고체계의 두 가지 특성에 의한 결과로서 일어나는데, 이러한 특성 중 가장 중요한 원동력으로는 용질의 용해도를 들 수 있다. 용매에 용해되는 정도에 따라 친수성(hydrophilic), 양쪽성(amphoteric), 소수성(hydrophobic)으로 크게 구분할 수가 있는데 용매에 잘 용해되지 않을 수록 고체상으로 잘 흡착된다. 두 번째 원동력은 고체에 대한 용질의 고유친화도(specific affinity)이다.

실제 일어날 수 있는 흡착은 3가지 형태 즉 교환흡착(exchange adsorption), 물리적 흡착(physical adsorption), 화학적 흡착(chemical adsorption)으로 구별되어진다.

### 2.2.1 교환흡착

이온교환방식의 일종으로 표면의 전하를 띤 부위에 의한 정전기적 인력결과로서 이온이 흡착되며, 교환 흡착의 결정인자로는 이온의 전하와 분자의 크기(수화반경)를 들 수 있다. 일반적으로 평형에 도달하게 된 용액 중에 이온과 고체상에 붙어 있는 이온 간의 교환반응은 가역반응이며 고체상에 붙어 있는 이온은 용액 중의 이온과 선택적으로 교환반응을 일으킨다. 즉 물질의 이온의 표면 위의 반대전하 부위로 정전기적 인력에 의해 끌려가서 표면에 농축되게 되는데, 이온의 전하가 클수록, 이온의 크기가 작을수록 더욱 세게 끌린다.

### 2.2.2 물리적 흡착

반데르발스힘(van der Waals)의 결과로 흡착된 경우로서 흡착된 분자는 표면의 고유부위(specific site)에 고정되지 않고 두 상간의 간극 내에서 병진운동을 한다. 또한 흡착된 물질은 흡착제 표면에 응축되어 다층층을 형성하여 일반적으로 물리흡착은 가역적이다. 물리 흡착은 결합에너지가 10-15kcal/mol 이하인 것으로 화학흡착에 비하여 결합력이 약하다. 물리흡착은 피 흡착질 종류에 상관없이 일반적 흡착이 일어난다. 물리적 흡착은 전자의 공유와 전이를 수반하지 않으며 상호 작용하는 종과 개별성을 유지한다. 상호작용은 가역적이며 특정온도에서 탈착이 가능하며 확산효과 때문에 흡착이 천천히 일어난다.

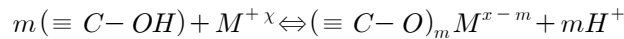
### 2.2.3 화학적 흡착

흡착된 분자가 표면과 화학적으로 반응하여 물리흡착에 비해 훨씬 강한 에너지로 흡착이 이루어지며 화학결합을 형성하는 것에 비교 될 수 있다. 즉 흡착질이 흡착제와 화학적인 상호작용의 지배를 받는 경우이다. 보통은 흡착된 물질이 표면에 단분자층을 형성하며 분자는 표면의 한 부위에서 다른 부위로의 이동이 자유롭지 못하다. 낮은 온도에서의 화학흡착은 거의 비가역적이다. 화학흡착은 전자의 이온을 수반하는 2차원 화학반응이며, 일반적으로 결합에너지가 10-15kcal/mol 이상이다. 화학흡착은 흡착질 종류에 대하여 선택적이며 비가역적흡착이다. 액상은 주로 화학적 흡착이 주가 된다. 그러나 현저한 차이가 존재하는 이 세 종류의 흡착 메카니즘 사이에서 대부분의 흡착 현상은 이 3가지 형태가 복합적으로 일어나며 서로간의 구별은 어렵다.

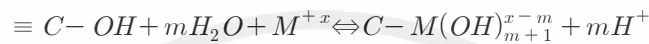
피흡착제의 용해도와 흡착정도는 일반적으로 역의 관계이다. 분자의 크기는 흡착속도에 영향을 미치는데 그 크기가 작을수록 입자내의 확산이 빨라짐을 볼 수 있다. 많은 유기화합물은 용매내에서 이온 형태로서 존재하기 때문에 pH의 영향을 받게 된다. 흡착반응은 보통 발열반응이기 때문에 온도를 낮출수록 흡착용량은 증가하게 된다. 흡착제의 흡착특성은 입자내 성질에 크게 관련된다. 공극크기에 대한 표면적과 그 분포가 흡착능력을 결정짓는 중요한 인자이다. 자내 표면적의 특성이 흡착형태에 많은 영향을 준다. 일반적인 활성탄은 450-1,500m<sup>2</sup>/g의 표면적과 0.5-1.5cm<sup>3</sup>/g의 공극을 가지고 있는데 보통 10Å 이상의 공극이 실제의 흡착능력을 결정짓게 된다. 용질이 용액으로부터 흡착 되는 데는 몇 단계의 연속적인 과정을 거치게 된다. 첫 단계는 외부용액내 확산 단계로서 혼합(mixing) 과 대류(advective flow)에 의해 빠른 반응이 일어난다. 두 번째 단계는 유체 경막내 확산단계로서 용질이 가

상적인 경막(film)을 통해 확산되는 과정이다. 세 번째 단계는 세공 확산 단계로서 흡착제 표면에 흡착되는 극히 작은 양을 제외하고는 공극이나 세공벽면을 따라 세공내로 이동한다. 네 번째 단계는 흡착 반응단계로서 입자 표면내부에 실제로 흡착되는 과정을 말한다. 이 단계는 매우 반응이 빠른 것으로 알려져 있다. 위의 네 단계중 유체 경막내 확산단계와 세공 확산 단계가 흡착 속도를 결정하는 주단계이다. 현재에도 고체와 액체간의 반응 과정에 중금속 이온의 거동에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 Mac.Naughton과 James는 수용액중에서 중금속은 다음의 세 가지 역학적인 현상에 의해서 제거된다고 하였다.

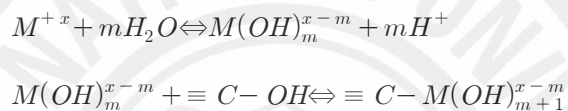
(1) 이온교환 반응



(2) 표면에서의 흡착과 수산화 작용



(3) 가수분해 과정



## 2.3 흡착에 미치는 영향 인자

### 2.3.1 표면적

입자의 표면적은 흡착에 가장 큰 영향을 미치는 변수 중의 하나이다. 흡착의 속도와 흡착량은 흡착질의 농도와 관계된다. 운수 중의 입자의 분포에 따라 응집체의 투입량이 달라져야 한다는 사실은 말할 필요가 없다. 비표면적이 증가 할수록 상응하여 표면에 활성점이 증가하므로 당연히 그것을 증화시키려면 더 많은 전해질을 첨가하여야 한다. 얼마나 미세한 입자가 분포되어 있느냐에 따라 흡착제의 투입량은 달라진다.

### 2.3.2 흡착질의 성질

분자량의 크기와 종류, 용해도 등에 따라 흡착성질은 다양하다. 작은 분자량을 가지는 무기물 혹은 중금속도 흡착 성질이 다양한 분포를 보인다. 흡착질이 용액 내에서 극성이나 비극성이나에 따라 흡착 성질은 달라진다.

### 2.3.3 pH

용액의 pH는 H<sup>+</sup> 와 OH<sup>-</sup>의 상대적 농도를 변화시키는 변수이기 때문에 흡착에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 이를테면 산성에 잘 녹는 물질은 pH를 잘 조절하여 흡착효과를 상승시킨 다음 흡착제를 첨가하면 흡착제거가 더 효율적이다. 대개의 경우 pH를 낮추면 수소이온의 농도가 증가, 흡착제 표면이 중성화 되어 흡착제 기공에서 확산속도가 빠르게 되고 활성점의 활용도가 증가하여 유기물의 흡착제거효과는 증가하게 된다. 이와 같이 pH는 흡착제의 활성점의 화학적 특성에 영향을 줄 뿐만 아니라 유기물 용해도에 영향을 주게 되므로 중요한 영향인자 중의 하나이다.

활성탄의 경우 산 혹은 염기 특성은 대개 활성탄의 활성화 온도에 따라 다르지만, 400℃에서는 phenolic 혹은 lactone 성 관능기(functional group)가 생겨 알카리성분을 흡착시키게 되며, 1000℃에서 활성화시키면 산성분의 물질을 흡착시킬 수 있다.



### 2.3.4 온도

흡착반응은 발열반응이므로 온도가 내려갈수록 흡착효과는 증가한다. 흡착열은  $\Delta H$ 로 표현하며, 기체가 고체 표면에 흡착할 때는 대개 수  $\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ 의 열량을 발생하나 액체가 고체표면에 흡착할 경우에는 이보다 더 적은 열량을 발생한다.

흡착의 속도는 활성화에너지의 영향을 받으며 다음처럼 표현할 수 있다.

$$k = A \ln(-E_a/RT)$$

$A$ : 상수  $E_a$ : 활성화에너지  $R$ : 기체상수  $T$ : 절대온도

온도는 자연수의 경우 계절별 영향이 크고, 산업폐수의 경우에는 공정의 특성에 따라 달라진다. 강물의 경우 수온이 아무리 변하여도 계절별로 2~30°C 범위에 있으므로 수온의 영향은 그렇게 크지 않다.

### 2.3.5 흡착제의 성질

오늘날 수 처리 에서 가장 많이 사용되고 있는 것은 활성탄이다. 활성탄은 종류가 무수하고 생산회사마다 특성이 다 다르기 때문에 흡착효과도 상당히 상이하다. 원료를 어디서 추출하느냐도 활성탄의 성질을 다르게 한다. 활성탄의 가장 큰 장점은 큰 비표면적과 활성점을 많이 가지고 있다는 것이다. 표면에 어떤 특성의 화학적 그룹, 즉 관능기를 가지고 있는냐는 곧 흡착의 성능을 좌우 한다. 또한 활성탄은 마찰에 강해야 하는데 서로 부딪히면서 분말로 흐트러지면 여러 가지로 불리하다.

기공의 분포는 흡착하는 분자량의 크기와 연관되기 때문에 중요하다. 아무리 표면적이 우수하고 활성점이 많이 존재하여도 흡착할 분자가 기공에 들어가지 못하면 아무 소용이 없다. 흡착제거하고자 하는 물질의 특성과 사용코자 하는 활성탄의 기공특성과 표면적은 서로 밀접한 관계가 있으므로 어떤 활성탄을 적용할 것인지 신중을 기하여야 한다. 특히 활성탄은 쉽게 기공이 막히는 현상(pore blocking), 오염물질 부착현상(fouling) 등이 일어나 비활성화가 빠르게 촉진 될 수 있다.

### 2.4 흡착등온식

Isotherm의 기본적인 형태는 용액 중 남아 있는 농도인  $C_e$ 와 흡착제에 흡착된 양인  $q_e$ 의 함수로 표현이 되는데, 그 함수의 형태에 따라 type이 결정된다. Fig. 2.1의 curve와 같이  $C_e$ 와  $q_e$ 에 대한 함수의 형태가 linear의 아래쪽에 있으면 흡착제로 별로 좋지 않으며 linear선의 위로 존재하면 흡착제로 타당하며 함수가  $q_e$ 축에 가까울 수록 그 효율은 높아진다.

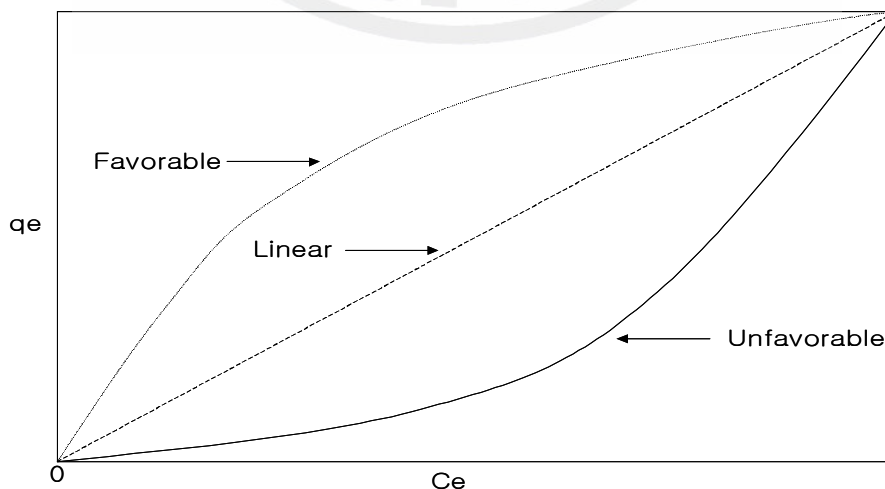


Fig. 2.1. Shapes of isotherms in terms of  $q_e$  and  $C_e$ .

### 2.4.1 Langmuir 등온흡착식

단일성분 흡착질과 고체상간의 Langmuir 모델은 다음과 같이 유도 된다.

$\theta_i$ 를 피흡착질 i성분에 의해 점유된 흡착제의 표면분율,  $1-\theta_i$ 를 흡착제중 피흡착질이 흡착되어 있지 않은 표면분율(단일성분 흡착일때), C를 액상중 i성분의 농도라 하면 흡착속도 식은 다음과 같다.

$$r_{ads} = k_a \cdot C(1 - \theta_i) \quad (2.4.1-1)$$

탈착속도는 흡착된 표면분율에 비례한다. 즉 흡착된 흡착질의 수에 비례 한다.

$$r_{des} = k_d \cdot \theta_i \quad (2.4.1-2)$$

흡착평형상태에서는 흡·탈착속도가 동일 하므로

$$k_a \cdot C(1 - \theta_i) = k_d \cdot \theta_i \quad (2.4.1-3)$$

i 성분에 의해 흡착되어진 흡착제의 표면분율  $\theta_i$  는

$$\theta_i = \frac{k_a C}{k_d + k_a C} = \frac{(k_a/k_d)C}{1 + (k_a/k_d)C} \quad (2.4.1-4)$$

$k_a/k_d$ , 즉 흡착형형상수를 a라 하면

$$\theta_i = \frac{aC}{1 + aC} \quad (2.4.1-5)$$

흡착질에 의해 흡착된 흡착제의 표면분율  $\theta_i$  는 최대로 흡착될 수 있는 흡착량 중 흡착제에 의해 흡착되어 있는 표면분율에 비례한다.

$$\theta_i = \frac{q}{q_{max}} \quad (2.4.1-6)$$

위 두식을 연립하면

$$\theta_i = \frac{aC}{1 + aC} = \frac{q}{q_{max}} \quad (2.4.1-7)$$

q에 대한 식으로 정리 하면

$$q = \frac{q_{max} a C_e}{1 + a C_e} \quad (2.4.1-8)$$

여기서 q : 흡착제의 단위질량당 흡착된 양(mg/g)

$q_{max}$  : 최대 흡착량

$C_e$  : 흡착이 일어난 후 용액중의 피흡착질의 평형농도(mg/L)

a : 흡착 평형 상수 ( $a_{adsorption}/a_{desorption}$ )

$q_{\max}$  는 흡착제의 전체 결합지점(binding site)의 수를 의미 하므로 온도에 무관한 일정한 상수 값을 나타 낸다. 그러나  $a$ 의 값은 온도에 관계있는 변수로서 Van Hoff 방정식에 의하면 다음과 같다.

$$\frac{d(\ln a)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.4.1-9)$$

$$a = a_0 e^{\frac{H}{RT}} \quad (2.4.1-10)$$

흡착공정은 발열반응이므로 온도가 상승함에 따라 흡착량은 감소한다. 위의 방정식에서 보면  $C_e$ 가 매우 작은 값을 가지면 분모항은 거의 1에 가까워지고 흡착은  $C_e$ 에 비례 하게 된다.

$$q = q_{\max} a C_e \quad (2.4.-11)$$

$C_e$ 가 매우 큰 값을 가지면 식의 분모항  $1+aC_e$ 는  $aC_e$ 와 거의 같은 값을 가지게 되므로

$$q = q_{\max} \quad (2.4-12)$$

가된다

식을 살펴보면 식(2.4.1-8)에 실험값을 대입하여 얻은 직선의 기울기  $\frac{1}{q_{\max} a}$ 과 종축의 절편  $\frac{1}{q_{\max}}$ 을 이용하여 흡착제의 단위 질량당 최대 흡착량인  $q_{\max}$ 와 증급속과 흡착제 사이의 친화력(affinity)을 나타내는 상수  $a$ 를 구할 수 있다. 따라서 흡착능력이 뛰어난 흡착제는  $q_{\max}$ 와  $a$ 의 값에 의해 비교, 선정 될 수 있는 것이다.

실험적 data를 Langmuir 모델에 용이하게 적용하기 위해서 식(2.4.1-8)을 다음과 같이 변형하여 사용 한다.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} a} C_e + \frac{1}{q_{\max}} \quad (2.4.1-13)$$

## 2.4.2 Freundlich 등온흡착식

Freundlich 등온 흡착 식을 다음 (2.4.2-1)식으로 표현되며 양변에 대수를 취함으로써 (2.4.2-2)식과 같이 선형 식을 얻고 그 기울기와 절편으로부터 흡착 강도를 나타내는 상수인  $1/n$ 값과 흡착 능과 관계있는  $K$ 값을 결정할 수 있다.

$$q = K C_e^{1/n} \quad (2.4.2-1)$$

$$\log q = \frac{1}{n} \log C_e + \log K \quad (2.4.2-2)$$

일반적인 수처리 공정에서는  $K$ 값이 커지면 흡착제의 흡착능이 커지며,  $1/n$  값이 0.1 ~ 0.5일 때 흡착이 되기 쉽고,  $1/n > 2$  때는 흡착제의 양을 증가 시켜도 피흡착질의 농도가 저하됨에 따라서 흡착량이 두드러지게 저하 되므로 효과적이지 않다고 알려져 있다.

### III 재료 및 방법

#### 3.1 실험재료

##### 3.1.1 페타이어분말

본 실험에서 사용된 페타이어는 기계식 파쇄방법으로 1mm 크기로 파쇄된 페타이어 분말을 페타이어 재활용 업체인 (주)한라환경에서 제공 받았으며 10mesh체를 통과하고 20mesh체에 남은 Size가 일정한 페타이어분말을 골라 사용하였다. 실험에 사용된 페타이어분말은 실험 전 탈염수로 3회 이상 세척하고, 불순물 등을 제거시킨 다음 105℃에서 24시간 건조 후 황산데시케이터에 보관하여 사용하였다.

##### (1) XRF 분석

X-Ray Fluorescence Spectrometer(XRF, SHIMADZU, XRF-1700)로 화학성분 분석 결과는 Table 3.1과 Fig. 3.1과 같다. Glass bead 시편은 100℃의 온도에서 건조시킨 시료 0.5g 과 용제(Li<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, lithium tetraborate) 5g을 혼합하여 제작하였으며 검광선을 작성하여 정량하였다.

L.O.I(Loss of Ignition)은 950℃의 온도에서 시료를 태운 후의 무게를 측정하여 950℃의 온도에서 태우기 전의 무게에서 얼마나 감소하였는지에 대한 무게퍼센트로 아래의 식을 사용하여 계산하였다.

$$L.O.I = [(도가니 + 시료)L.O.I_{전} - (도가니 + 시료)L.O.I_{후}] / 시료무게 \times 100$$

분석결과 탄소(C)가 전체 성분의 약 83%를 차지하고 있으며 그 외에 수소(H) 7.0%, 산소(O) 2.5%가 차지하고 있다. 또한 Ash 부분을 따로 분석한 결과 아연(Zn)이 47.4%, 염소(Cl) 33.74%로 대부분을 차지하고 있으며, 그 외에 황(S) 5.8%, 철(Fe) 4.5%, 칼슘(Ca) 4.8%를 차지하고 있다. 이 외에도 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 코발트(Co)도 아주 낮지만 페타이어 구성성분으로 분석되었다.

##### (2) XRD 분석

페타이어분말의 결정 구조를 알아보기 위해 X-Ray Diffractometer(XRD, PHILIPS, X'pert-MPD System)을 통하여 알아보았다. 시료들의 최적의 입도와 균질성을 위해서 막자사발을 이용하여 분말 상태로 준비하였고, 분석은 구리 X-선 튜브(CuKα)를 사용하였고 가속 전압은 40kV, 가속전류는 30mA로 하였다. 사용된 발산슬릿은 1mm, 수광슬릿은 0.8mm이며, 회절선 채취간격은 0.01° 이었고, 주사 방법은 2°/min의 속도로 연속 주사방법을 사용하였다.

그 결과는 Fig. 3.2와 같다. 페타이어분말은 주로 Zinc Oxide(ZnO)와 Iron(Fe)으로 구성된 구조임을 알 수 있으며, 비결정 상태인 것으로 볼 수 있다.

##### (3) SEM 분석

페타이어분말의 입자 모양과 상태를 살펴보기 위하여 장방출주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, SEM JSM-6700F JEOL Co. Ltd) 사진을 통해 관찰한 결과는 Fig. 3.3과 같다. 그림에서 보는 것과 같이 페타이어 표면은 매우 불규칙하며 또한 기공이 고루 분포하지 않은 것으로 관찰되었다.

Table 3.1 Total concentration of Discarded Automotive Tires(DAT)

element	Zn	Cl	S	Ca	Fe	Si	Br	K	Ti	Co	Ni	Al	Cu
Ratio(%)	47.36	33.74	5.81	4.76	4.48	1.35	0.49	0.44	0.44	0.31	0.28	0.27	0.24

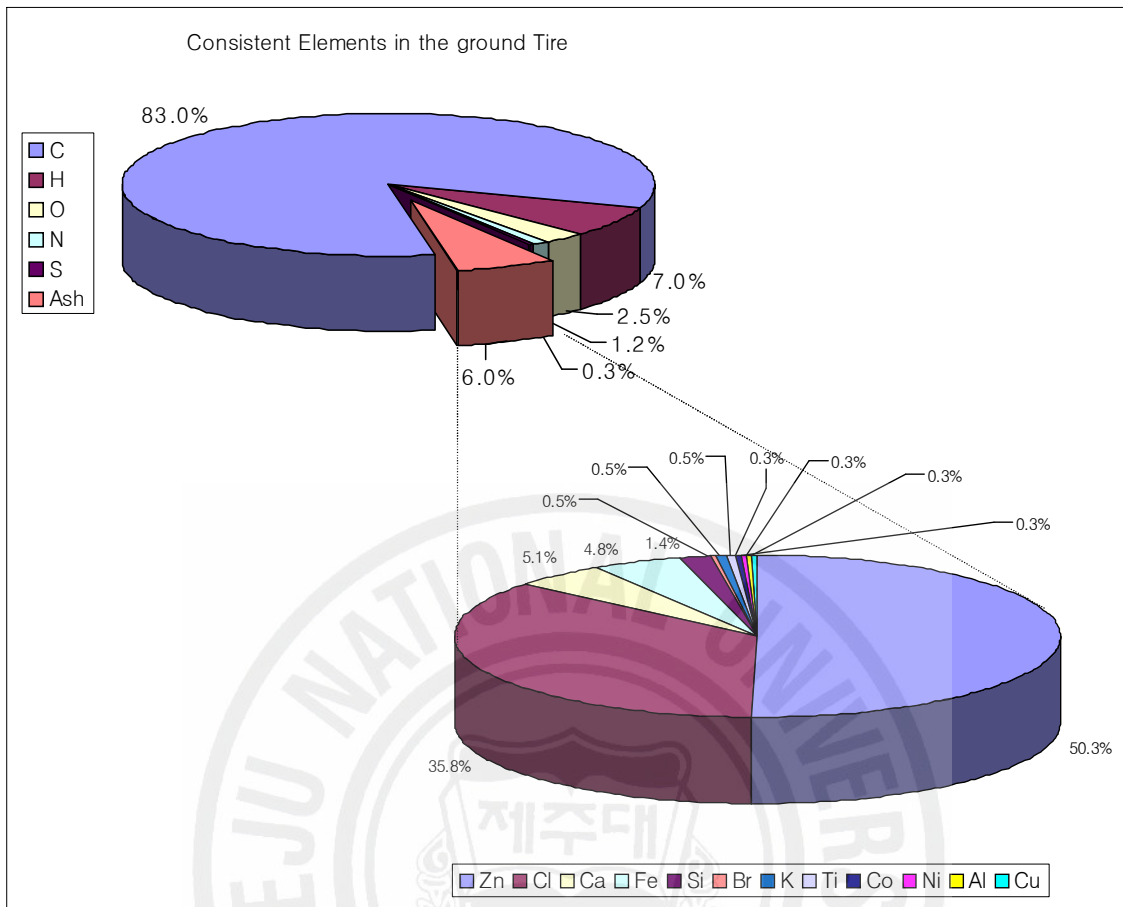


Fig. 3.1. Consistent Elements in the Discarded Automotive tires.

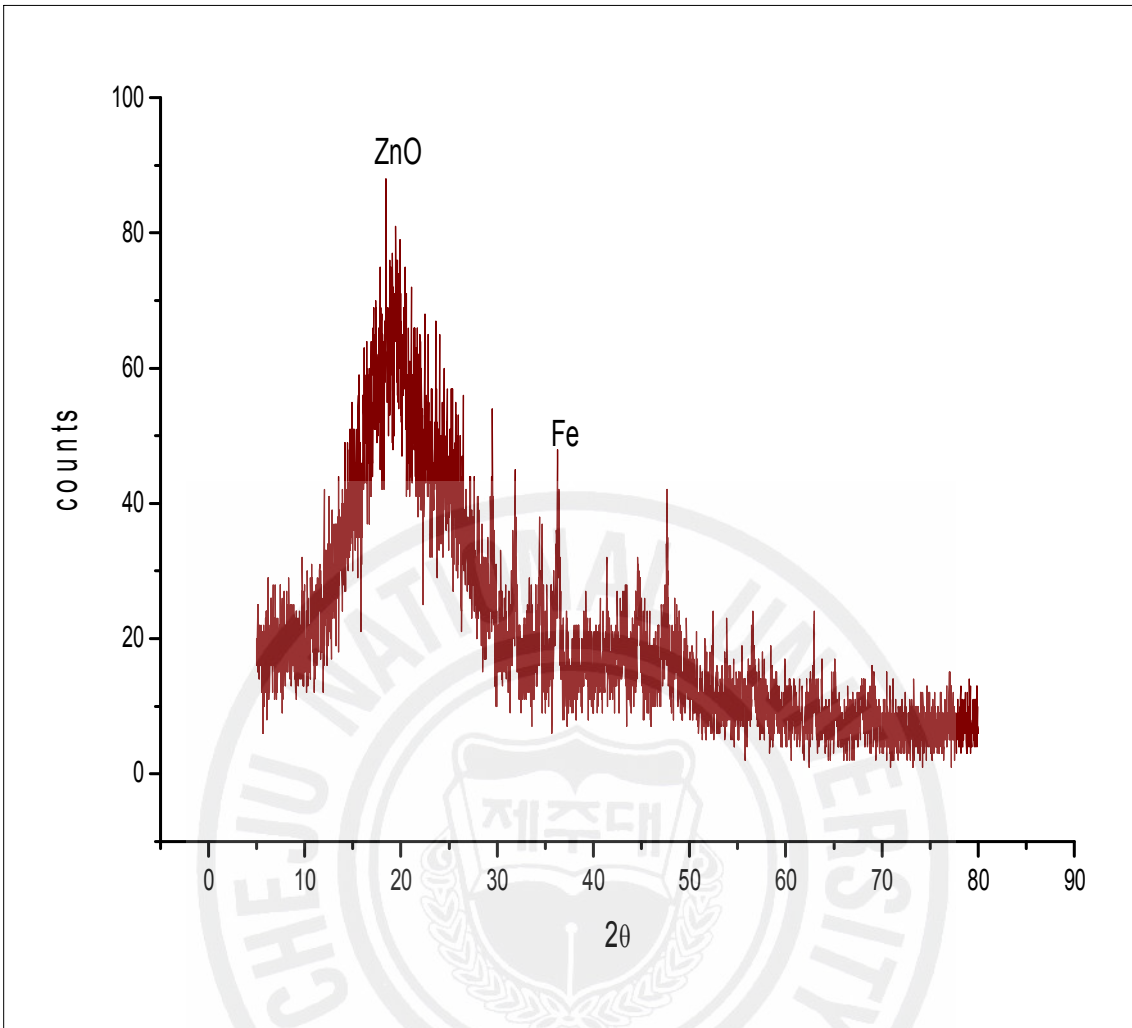


Fig. 3.2. X-ray diffractogram of Discarded automotive tires(DAT).

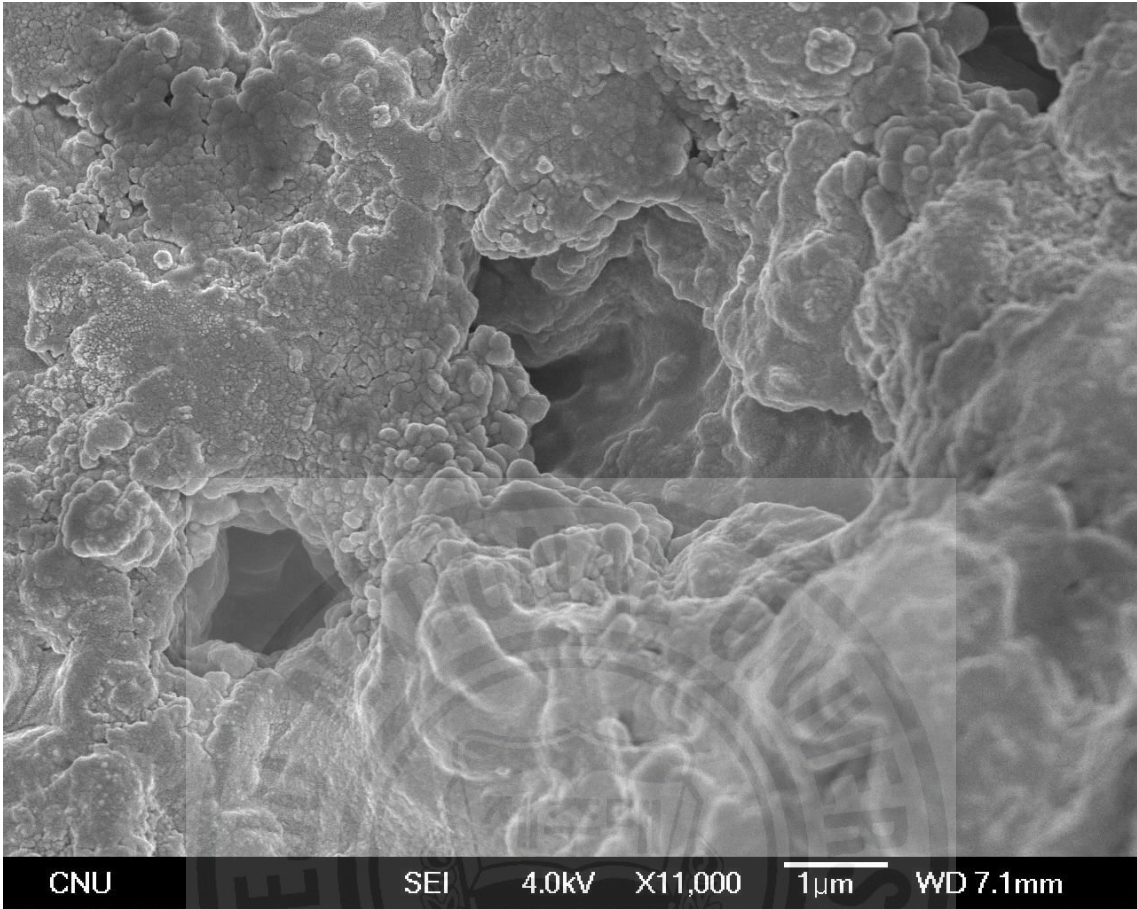


Fig. 3.3. SEM photograph of Discarded automotive tires( $\times 11,000$ ).

### 3.1.2 시약

페타이어의 표면 Functional group 도입을 위해 사용된 시약으로써  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaOH}$  (Oriental CO. Ltd)을 사용 하였으며, 흡착실험을 위한 중금속 시료 용액으로는  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $100\text{mg}/\ell$  의 AA분 석용 표준용액(Kanto chemical CO. Ltd)을 이용하여 일정농도로 희석하여 사용 하였다. 그리고 pH 조 절용으로는  $1\text{N-HNO}_3$  와  $1\text{N-NaOH}$ 를 각각 제조하여 사용 하였다.

## 3.2 실험방법

### 3.2.1 페타이어 표면에 Functional group 도입 전처리

미리 세척 과정과 체거름을 행한 페타이어 분말  $30\text{g}$  을  $1\text{N-CH}_3\text{COONa}$  와  $1\text{N-NaOH}$  용액  $1\ell$  에 넣고 항온교반기를 이용  $25^\circ\text{C}$ 에서 반응 시킨 후,  $105^\circ\text{C}$  건조기를 이용 24시간 건조 시켰다. 다음 건조 후 페타이어 표면에 남아 있는 잔존 시약 분말을 탈염수를 이용 3회 세척 하고 pH가  $6\sim 8$ 을 확인 한 다음 다시  $105^\circ\text{C}$  건조기를 이용 24시간 건조 하여 황산데시케이터에 보관 하였다. Fig. 3.4에 실험에 사용된 페타이어 분말의 전반적인 전처리 방법을 도시 하였다.

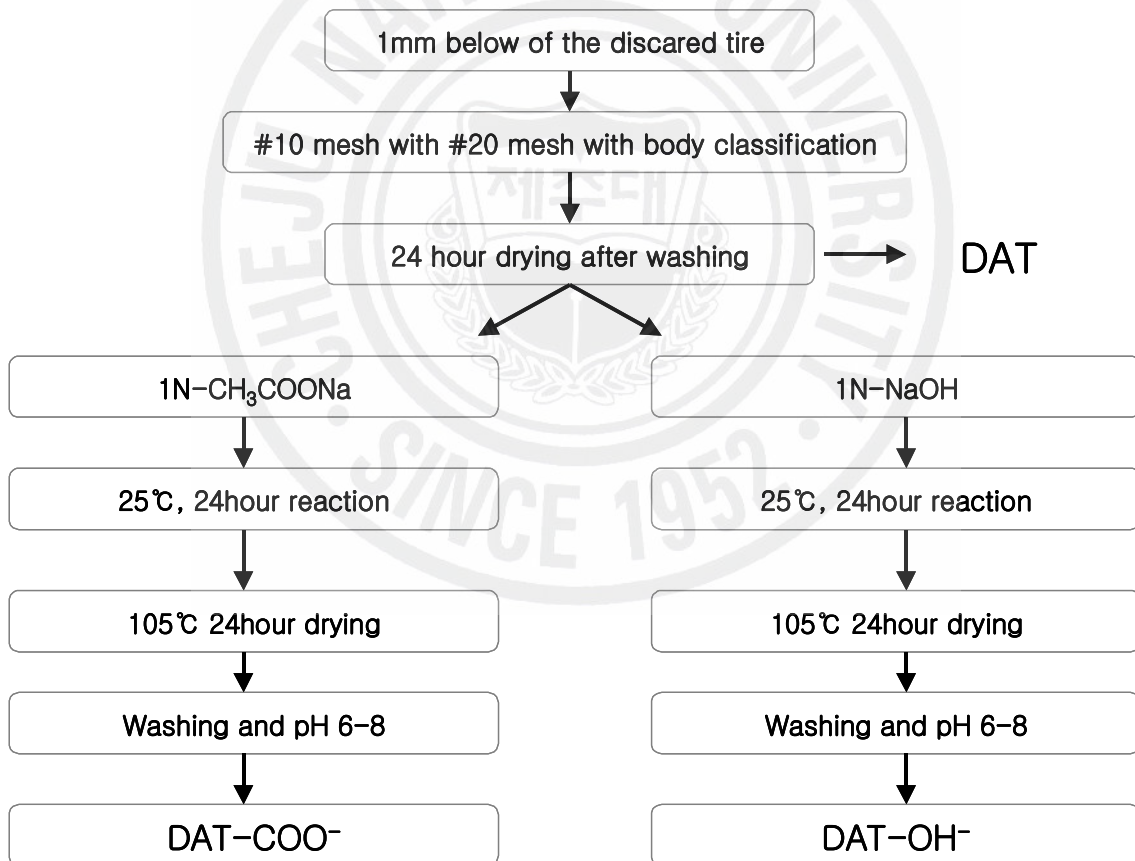


Fig. 3.4. Diagram of pre-treatment.



3.2.2 용출 실험(Dissolution test)

용출 실험에서는 페타이어를 원료물질로 한 흡착제 이용을 위한 기본 실험으로 일반페타이어 및 앞서 기술한 전처리 후의 페타이어의 화학적 조성을 조사하고 페타이어 자체의 중금속 함유량을 분석( ICP, Inductively coupled plasma spectrophotometer, IRIS.Advantage) 하였으며 폐기물로서의 페타이어와 이를 원재료로 재활용할 경우 수용액과 접촉 시 고려되는 환경위해성을 조사하기 위하여 국내 폐기물 공정시험법에 따른 용출시험(KSLP) 과 이보다 엄격한 HSWA(Hazardous and Solid Wastes Amendment)에 의해 채택되어 폐기물의 유해성 판단 및 폐기물 처리기술의 적합성을 판단하기 위해 사용하고 있는 TCLP(Toxicity Characteristic Procedure : EPA Method 1311)와의 비교를 통하여 페타이어의 환경성을 검토하기 위해 수행하였다.(Fig. 3.5.)

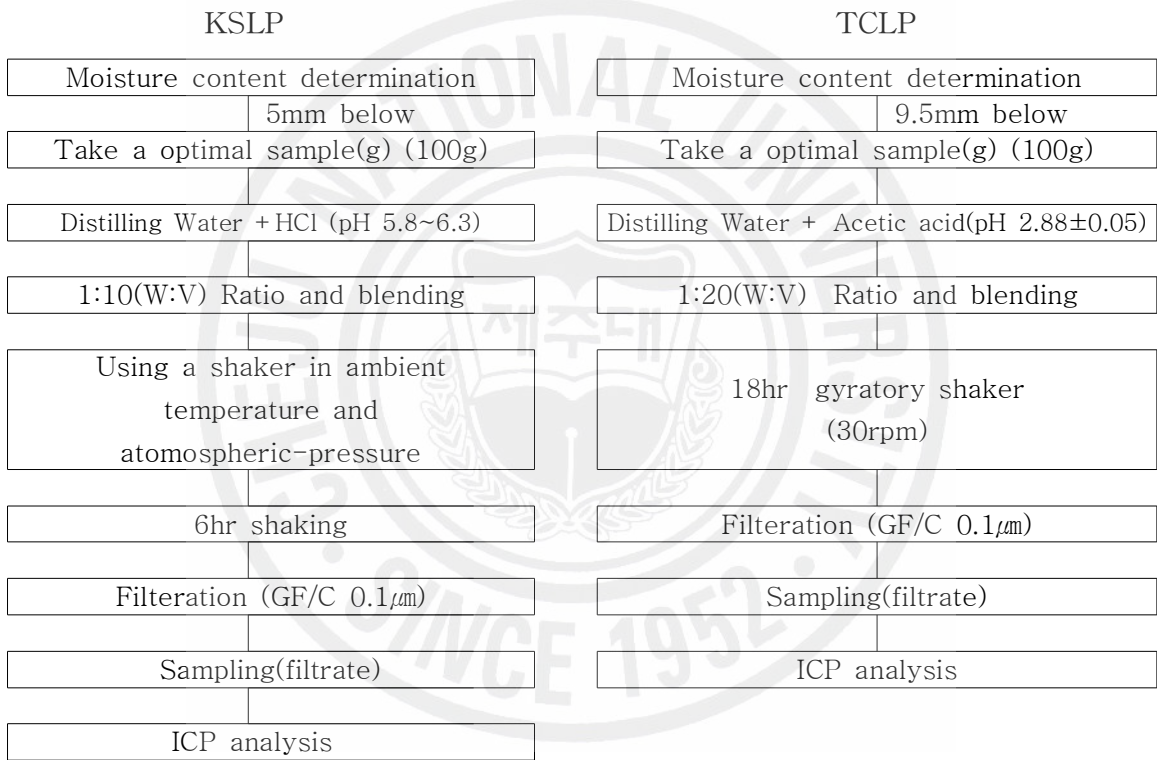


Fig. 3.5. Diagram by the KSLP and TCLP dissolution method.

### 3.2.3 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy)분석

전처리 한 페타이어분말 과 흡착반응이 끝난 페타이어분말의 Functional group 유·무 확인 및 입자의 구조적 Chemical Banding의 특성을 검토하기 위하여 FT-IR(Germany IFS-66/S. Bruker optik CO. Ltd)분석 실험을 수행 하였다. 실험은 적외선 사용 등급의 KBr 1g 과 함께 시료 100mg 을 막자사발에 잘게 간 다음 압력( $6.0 \times 10^{11}$ Pa)을 가하여 KBr pellet을 만든 다음 주사범위  $300 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$ , Scan 횟수 100회 평균습도 60% 조건에서 분석 하였다.

### 3.2.4 침전 실험(Precipitation test)

Blank Test를 통하여 침전의 경향과 중금속의 휘발성(volatile) 및 Vial에 대한 흡착 경향을 알아보기 위해 수행되었으며, 실험 전체에 대한 mass balance를 살펴보았다. 실험은 흡착제를 넣지 않고 각각의 중금속 초기농도가  $20 \text{mg}/\ell$  인 혼합중금속용액을 제조 한 후 1N-HNO<sub>3</sub> 과 1N-NaOH를 이용하여 pH를 3~12 까지 조절 한 다음 25°C 80RPM 으로 2시간 진탕 후 시료를 채취 하여 AAS(Shimadzu AA-6701 Japan)로 각각의 중금속 농도를 측정 하였다.

### 3.2.5 회분식 흡착실험(Batch Test)

#### 3.2.5.1 흡착평형실험(Kinetics Test)

흡착실험에 적용할 흡착제와 용액과의 교반시간을 결정하기 위하여 전처리 되지 않은 보통의 페타이어분말과 전처리된 두 가지 페타이어 분말을 이용 하여 흡착평형 실험을 실시 하였다. 흡착 평형 실험은 항온교반기를 이용하여 25°C의 일정 온도에서 수행하였으며 동일한 조건으로 흡착제와 용액을 교반시킨 후 일정한 시간 간격을 두고 용액 내에 남아 있는 중금속의 농도를 측정 하였다.

실험은 흡착제 0.5g 을 미리 조제된 각각의 중금속 (Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) 초기농도가  $20 \text{mg}/\ell$  인 혼합 중금속 용액 50ml 에 첨가 시키고, pH를 안정화 시킨 후 1N-HNO<sub>3</sub> 와 1N-NaOH를 이용 pH를 조절 하고(3, 4, 6, 8, 10) 80RPM에서 교반 하면서 5분, 10분, 30분, 60분, 120분의 시간간격으로 분취한 현탁액을 5B 여과지를 사용하여 흡착제 입자를 여과시킨 후 중금속의 잔류 농도를 AAS(Shimadzu AA-6701 Japan)로 측정하였다.(Fig. 3.6.) 흡착률(%) 및 흡착량(mg/g) 계산은 다음 식 을 사용 하였다.

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100$$
$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m}$$

q : adsorption amount of the DAT(mg/g)

V : the volume of the solution (ℓ)

m : weight of the reactive meter(g)

C<sub>i</sub> and C<sub>f</sub> : the initial and final concentrations (mg/ℓ), respectively

#### 3.2.5.2 등온흡착실험(Sorption isotherm Test)

본 실험은 pH 4, 6 에서만 수행하였으며, 각각의 중금속 초기농도를  $5 \text{mg}/\ell$ ,  $10 \text{mg}/\ell$ ,  $20 \text{mg}/\ell$ ,  $40 \text{mg}/\ell$ ,  $60 \text{mg}/\ell$ ,  $80 \text{mg}/\ell$ ,  $100 \text{mg}/\ell$  등의 여러 농도로 만든 혼합 중금속용액 50ml 에 흡착제 주입량을 0.2g, 0.4g, 0.5g, 0.8g, 1g 으로 증가 시켜 가며 흡착제/중금속 농도 비율을 맞춘 후 25°C 80RPM 30분간 교반하였다. 흡착이 끝난 후 분취한 현탁액을 5B 여과지를 사용하여 흡착제 입자를 여과시킨 후 중금속의 잔류 농도를 AAS(Shimadzu AA-6701 Japan)로 측정하였다.

### 3.2.6 연속식흡착 실험(Column Test)

중금속 흡착실험을 위한 칼럼은 내경 0.8cm, 길이 30cm의 유리 칼럼 을 사용하였으며, 흡착제는 3.5~4.5g을 충전하였다. 이 때 칼럼의 막힘과 흡착제의 떠오름을 방지하기 위해 상·하부에 5cm 높이에 유리구슬로 흡착제 고정 및 channeling 현상을 방지 하고, 흡착제 충전 높이는 20cm로 하였다. 흡착제 층의 부피는 4.8~5.6ml 이며, 본 칼럼의 1 pore volume(PV)에 해당한다. 중금속 용액 시료로는  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  각각 초기 농도 5mg/l, pH : 4 이며 연동식 펌프(peristaltic pump, KMC-1303P2)를 이용하여 0.8±0.05ml/min의 일정한 유속으로 DAT충전 칼럼에 상향류 로 공급하였으며, 칼럼의 연결은 Teflon tube를 이용 하였다. 칼럼을 통과한 유출수 는 일정 시간간격으로 채취 한 후, 5B를 이용 하여 여과 하였으며 여액에 존재하는 중금속 이온의 농도를 AAS기를 이용 하여 분석 하였다. 모든 파과 실험은 모델식의 적용을 통한 해석의 정확성을 기하기 위하여 유입수 대비 유출수의 중금속 농도비 ( $C_i/C_f$ )가 0.8이상인 지점 까지 실시하였다.

### 3.2.7 탈착 실험(Desorption Test)

탈착 실험은 Column Test를 마친 후의 흡착제를 대상으로 수행 하였다. 수거한 흡착제를 105°C에서 두 시간 건조시킨 후 30분간 실온에서 방냉 시킨 흡착제 5g 과 1N-HCl 50ml 를 1:10(W:V)비율로 혼합하여 25°C 200RPM 1시간 진탕 후 5B 여과지를 이용 여과하여 남은 여액을 AAS로 분석 하였다.

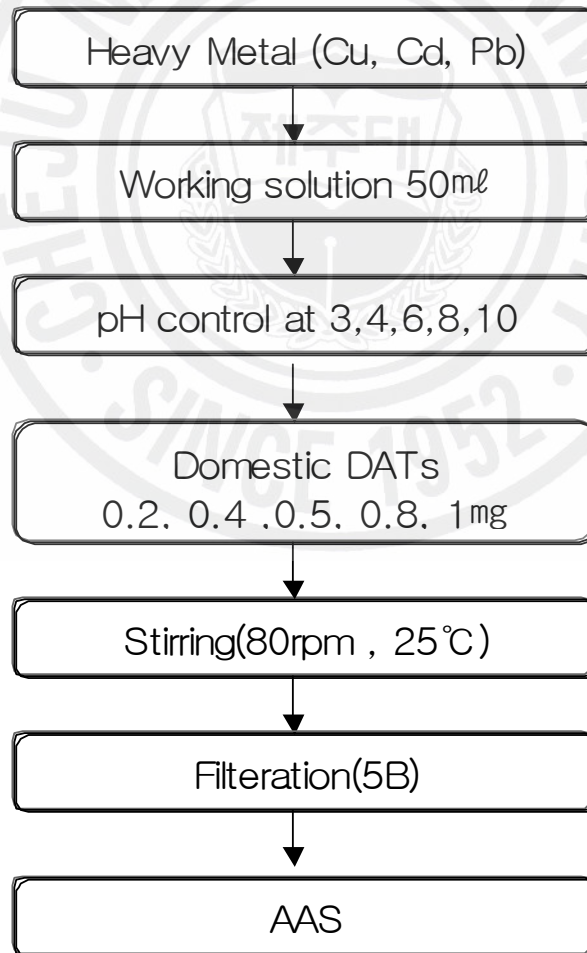


Fig. 3.6 Diagram of adsorption experiment.

## IV. 결과 및 고찰

### 4.1 전처리된 페타이어 분말의 표면 SEM분석

Fig. 4.1. 은 1N-CH<sub>3</sub>COONa 와 1N-NaOH 를 이용 하여 전처리된 흡착제의 SEM 사진이다. 전처리 전 페타이어와 만찬가지로 전처리 후의 페타이어 모두 그 표면적 구성이 불규칙 하나 화학 처리로 인하여 비표면적은 증가 했다고 볼 수 있다.

1N-NaOH(L)를 이용 전 처리한 경우 표면적에 형성 되어 있던 기공들이 파괴 되어 찢어진 현상을 볼 수 있으며, 그 결과 비표면적이 증가 했을 거라 사료 된다. 1N-CH<sub>3</sub>COONa(R)를 이용 했을 경우 사진에서 보듯이 입자 표면에 새로운 결정질이 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 이 또한 비표면적이 증가 했을 거라 사료 되나, 두 시료 모두 일정모양을 갖지 않는 성형체임을 확인 할 수 있었다.

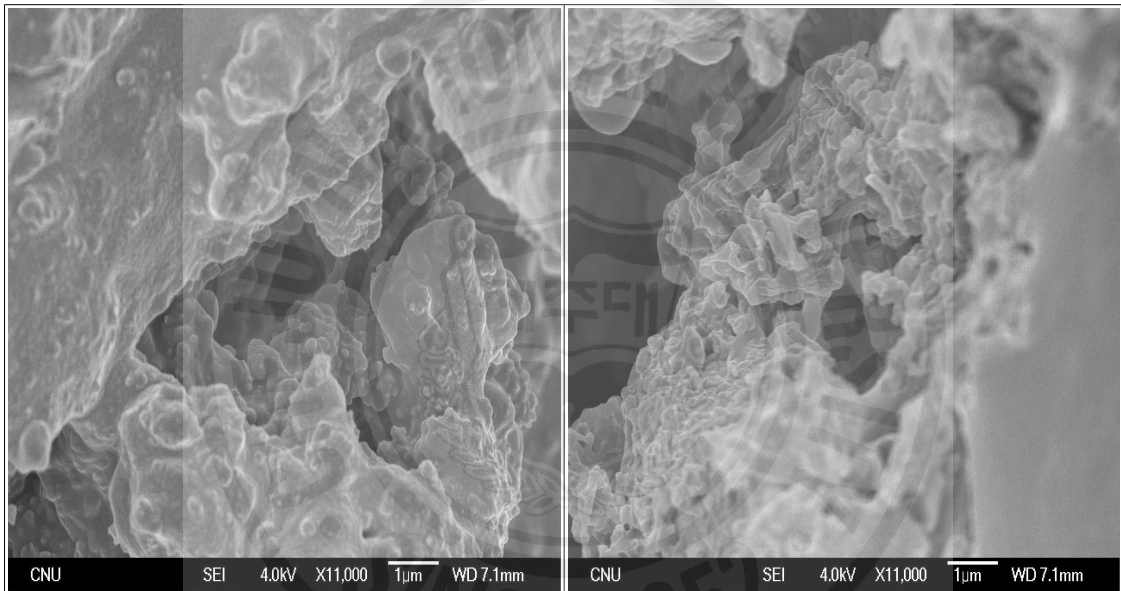


Fig. 4.1. SEM photograph of DAT after treatment with NaOH(L) and CH<sub>3</sub>COONa(R)(×11,000).

## 4.2 용출시험(Dissolution test)

페타이어분말 및 전 처리한 페타이어분말의 용출실험 결과 와 각 국의 지정폐기물 용출시험 기준을 Table 4.1, Table 4.2 에 나타 내었다.

Table 4.1 Criteria of hazardous material according to the solid waste leaching test (unit : mg/ℓ)

	Cd	Pb	Cr	As	Cu	Se	Zn	Mn	Ni	Ba	F
Korea	0.3	3.0	1.5	1.5	3.0	-	-	-	-	-	-
Japan	0.3	3.0	1.5	1.5	-	0.3	-	-	-	-	-
U.S.A	1.0	5.0	5.0	5.0	-	1.0	-	-	-	100	-

Table 4.2 Analytical result of leachate from DAT and DAT-treatment (unit : μg/ℓ)

		Cd	Pb	Cr	As	Cu	Se	Zn	Mn	Ni	Ba	F
	DAT	0.75	0.023	0.18	0.14	2.03	0.33	4,156	11.73	0.79	26.33	0.79
KSLP	DAT-OH <sup>-</sup>	7.88	17.3	3.14	5.36	128.0	1.54	171.0	0.95	7.49	7.45	35.8
	DAT-COO <sup>-</sup>	0.55	4.0	2.48	1.52	41.2	0.73	38.4	0.95	6.93	9.29	26.1
	DAT	0.79	72.45	1.79	0.49	231.1	1.25	19,524	39.38	5.65	28.79	457.2
TCLP	DAT-OH <sup>-</sup>	36.90	206.0	1.33	4.13	169.0	17.9	189	33.6	21.9	48.0	299.0
	DAT-COO <sup>-</sup>	2.36	450.0	3.76	2.71	60.30	10.7	297	22.9	15.4	29.9	147.0

모든 실험에서 전처리 하지 않은 일반 페타이어의 경우 Zn 이 KSLP의 경우 4,156μg/ℓ, TCLP에서는 19,524μg/ℓ 으로 가장 높은 농도를 나타냈었으며, 다음으로 KSLP의 경우 Mn, Ba 순으로 각각 11.73μg/ℓ, 26.33μg/ℓ 으로 나타났으며, TCLP의 경우에는 F, Mn 순으로 각각 457.2μg/ℓ, 39.38μg/ℓ 나타났으나 폐기물관리법 상의 지정폐기물기준 항목에는 제외 된 항목 이었다(Table 4.1). 그 외에 지정폐기물기준 항목들인 Cu, Cd, Pb, As는 KSLP에서 2.03μg/ℓ, 0.75μg/ℓ, 0.023μg/ℓ TCLP 예선 231.1μg/ℓ, 0.79μg/ℓ, 72.45μg/ℓ, 0.49μg/ℓ 으로 검출한계이하의 값을 나타내어 지정폐기물로 구분 되지 않았다. 또한 NaOH 및 CH<sub>3</sub>COONa 로 전처리 한 경우 예는 서로 다른 경향을 보였다. 우선 NaOH로 전처리 한 경우 KSLP 예선 Zn> Cu> F> Pb> Cd> Mn, Ni 순으로 용출농도를 보였으며, TCLP의 경우에는 F> Pb> Zn> Cu> Cd> Mn, Ni 순으로 KSLP와는 서로 다른 경향을 보였다. 다음 CH<sub>3</sub>COONa로 전처리 한 경우 두 실험 각각 Cu> Zn> F> Cr, Cd, Ni(KSLP), Pb> Zn> F> Cu> Mn, Ni(TCLP)의 순으로 그 용출 경향을 관찰하였다. 대부분의 항목에서 KSLP법에 비해 초기 수소이온의 농도(pH)를 낮게 조절하여 실험하는 TCLP법으로 시험 하였을 때의 용출농도가 약 5~10배 가량 높게 나타났다.

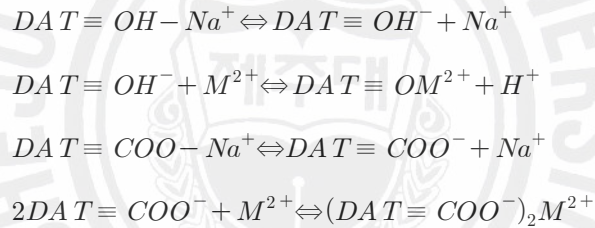
또한 각각의 실험에서 용출특성이 서로 다른 것은 수용액 중의 금속이온이 수소이온의 농도, 용존 리간드 등 환경에 따라 서로 다른 화학종을 형성하고 그에 따라 용해도도 달라 질 수 있으므로, 처리 및 재활용 공정의 조건 등에 따라 용출결과가 달라 질 수 있음을 시사한다.

본 실험에서 사용된 전처리 전·후 페타이어 분말 모두 지정폐기물 기준 이하였으며, 그중 Zn 과 F 의 용출농도가 대부분의 실험에서 높게 나타났는데, 이는 XRD(Fig.3.2.) 실험 및 XRF(Table 3.1) 실험에서의 결과와 같이 페타이어 구성상 Zn과 F의 함유율이 높았기 때문이라 보며, 그 외에 Cu, Pb, Cd 등이 용출되는 용출경향을 보였다.

### 4.3 FT-IR

Fig. 4.2.에서 적외선 흡수 스펙트럼(FT-IR)을 통해 전처리 전·후의 페타이어 분말의 관능기( Functional group)의 분석결과를 보여준다. 우선 전처리 전의 페타이어분말(DAT)의 경우 아무런 화학적 관능기가 없는 것으로 관찰 되었다. 다음 전처리 한 페타이어분말의 FT-IR 분석 결과를 보면 우선 NaOH로 전처리 한 경우(DAT-OH<sup>-</sup>) 3450cm<sup>-1</sup>에서 OH group 을 찾을 수 있으며, 그 외에 1470-1440cm<sup>-1</sup> -CH bending와 CH<sub>2</sub> bending, 1080cm<sup>-1</sup>에서 alcohol group(-OH)를 찾을 수 있었고, 그 외에 Functional group은 찾을 수 없음을 그림에서 보여준다. CH<sub>3</sub>COONa로 전처리 한 경우(DAT-COO<sup>-</sup>) 2920cm<sup>-1</sup>에서 alkyl chain band, 1700-1510cm<sup>-1</sup>에서 carbonyl group을 찾을 수 있으며 879cm<sup>-1</sup>에서 S-O banding 을 찾아 볼 수 있었으며, 각 Functional group를 정리 하면 Table 4.3과 같고, Fig. 4.3.은 각 Functional group spectra를 보여 준다. 다음 Fig. 4.4.와 Fig. 4.5.는 흡착평형시험이 끝난 후의 흡착제를 대상으로 FT-IR 분석을 한 것이며, Fig. 4.4. 에서 보듯이 DAT-OH<sup>-</sup>의 경우 OH group (3450cm<sup>-1</sup>) 및 alcohol group (1080cm<sup>-1</sup>) 이 사라져 관찰이 안되는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 4.5.에서와 같이 DAT-COO<sup>-</sup>의 경우에는 Carbonyl group(1633-1450cm<sup>-1</sup>) 과 S-O banding 이 흡착실험 후 사라진 것을 관찰 할 수 있는데, 이는 본 연구의 대상인 Functional group(Hydroxyl 과 Carboxyl)이 중금속 제거에 직접 관여 한 것으로 확인 할 수 있다.

FT-IR 해석 결과를 토대로 중금속 제거 변화 특성은 다음과 같은 표면 착물화반응(Complexation reaction)으로 설명 할 수 있으며, 이온교환체와 용액간의 상호 작용은 주로 이온교환 반응에 의해 금속이온이 교환 되며 흡착 작용에 의한 비율은 매우 낮다. 따라서 Functional group으로 전처리된 DAT를 이용한 중금속 제거 공정에서는 이온교환 평형식을 이용 하여 예측 하는 게 바람직 하다고 본다.



결과적으로 Functional group에 의해 페타이어 표면에 음의 하전의 띄게 되며 위의 반응식에 따라 양의 하전을 가진 금속이온과 쉽게 결합(DAT matter - metal complex)하여 중금속 이온이 제거 되는 것으로 사료 된다<sup>[20]</sup>.

Table 4.3 Some Functional groups present on DAT-Treatment

Functional group	Wave length number(cm <sup>-1</sup> )
Hydroxyl group	3400-3500
CH and methylester CH <sub>2</sub>	1470-1440
Carboxylic(-COOH)	1600-1700
Carboxylate(-COO <sup>-</sup> )	1635-1580
Lignin	1510-1450
amide	1690
alkyl band	2920
alcohol group(-OH)	1080

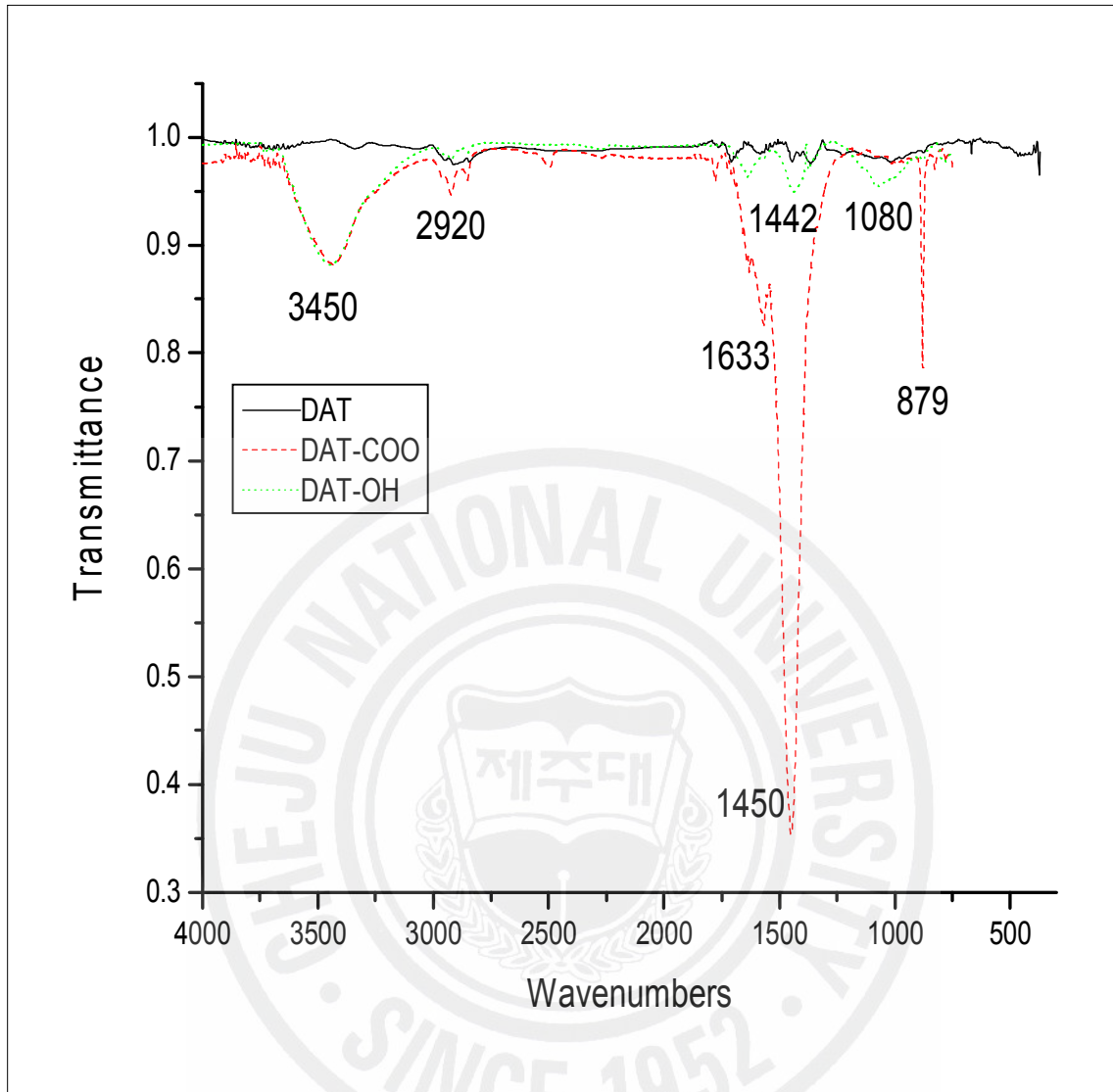


Fig. 4.2. FT-IR spectra of DAT, DAT-OH and DAT-COO .

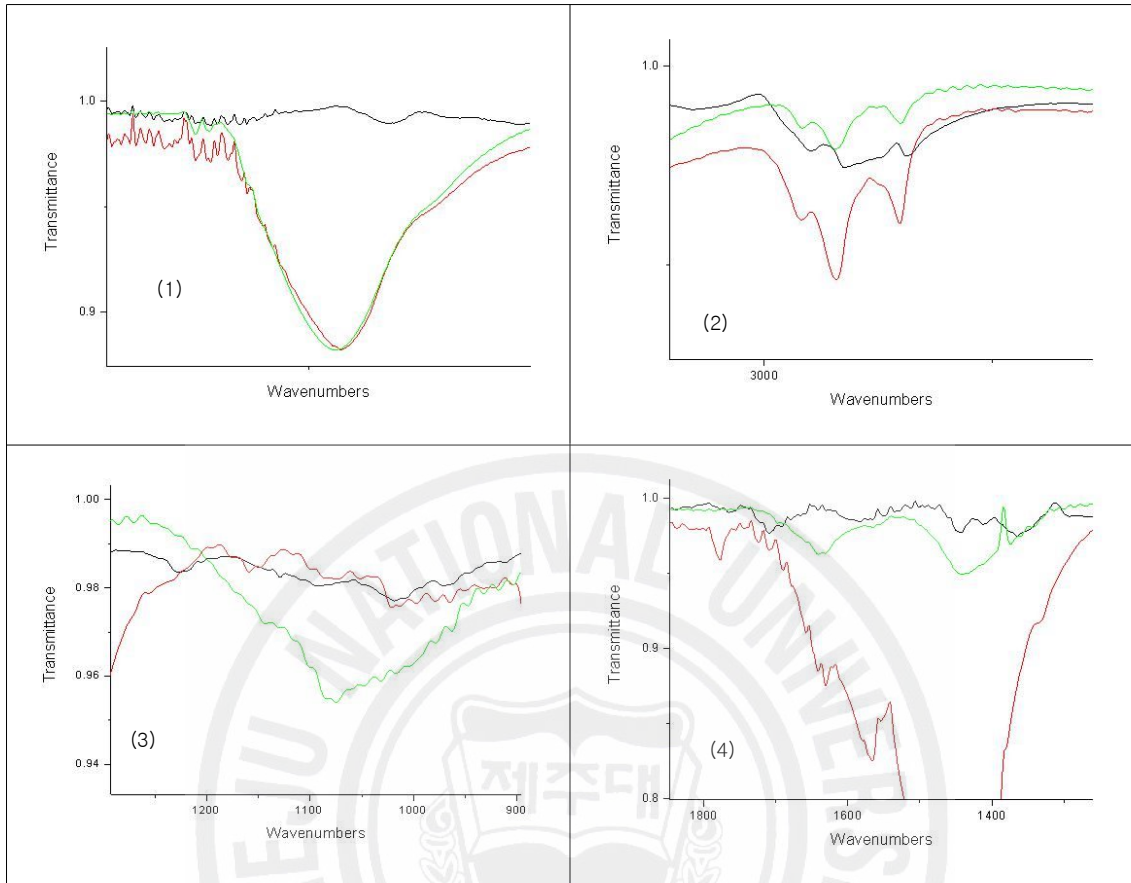


Fig. 4.3. FT-IR spectra of Functional group (1)Hydroxyl group, (2)alkyl band, (3)alcohol group(-OH), (4)Carboxylate(-COO⁻).



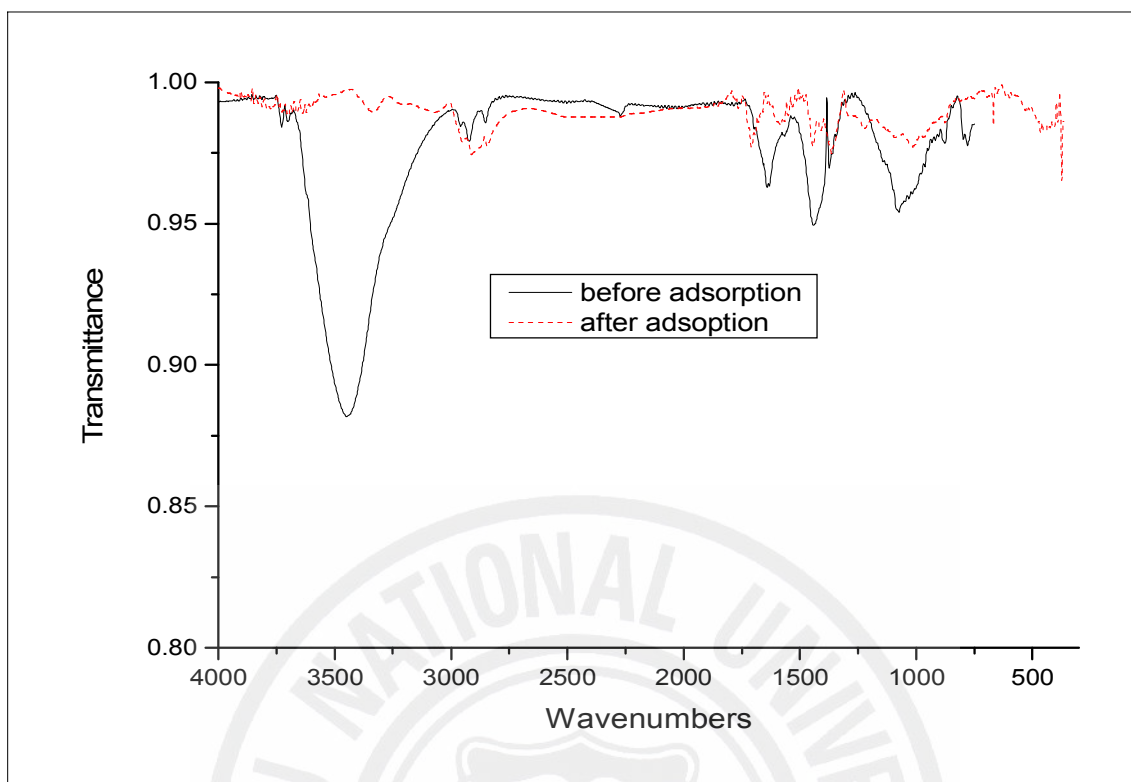


Fig. 4.4. FT-IR spectra of change after heavy metal removing on Hydroxyl group.

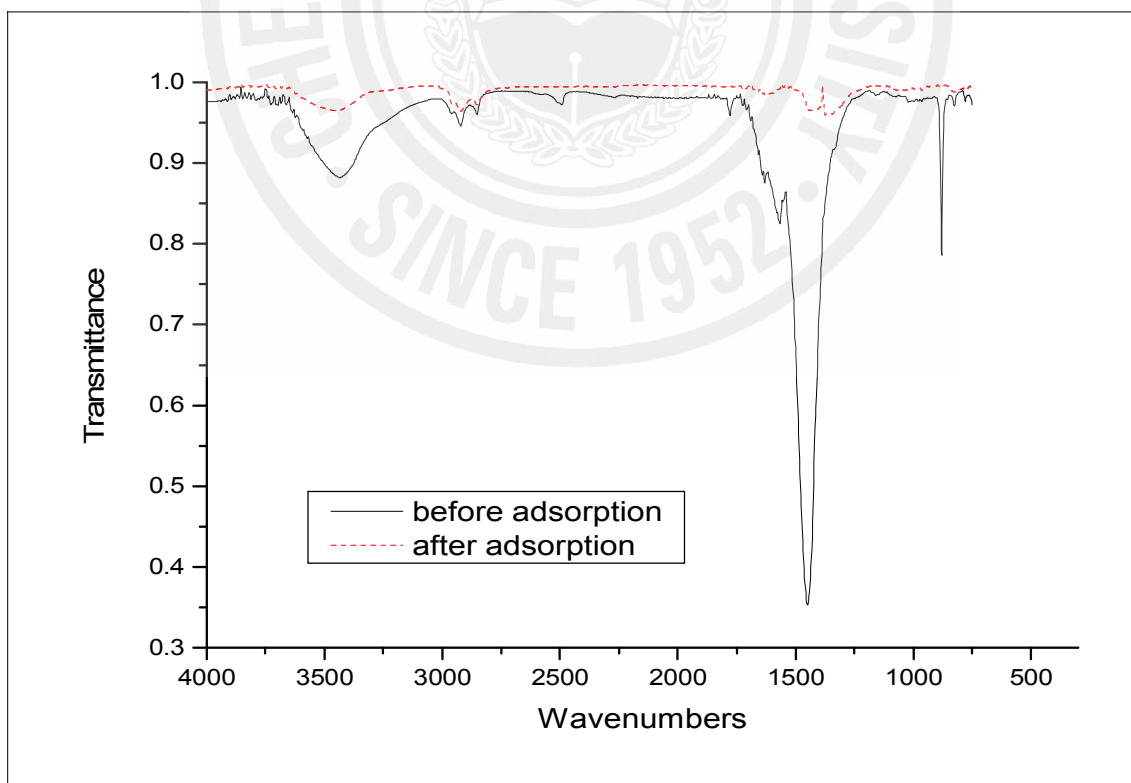


Fig. 4.5. FT-IR spectra of change after heavy metal removing on carbonyl group.

#### 4.4 침전실험(Precipitation test)

1N-HNO<sub>3</sub> 와 1N-NaOH 을 이용하여 pH를 2-10 까지 조정한 수용액에서 각 중금속 이온의 침전 결과가 Fig. 4.6.에 나타 내었다. 그래프는 각각 20mg/l 의 농도를 가진 혼합중금속(Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) 용액에서 중금속 이온이 pH에 따라 어떤 식으로 침전하는가를 보여주고 있다. 이론적으로 구리는 pH 6, 납은 pH 4.8, 카드뮴의 경우 pH 8.8 이상 일 때 침전을 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 Fig. 4.6. 을 보면 실험 결과가 이론적 수치와 완전히 일치 하지는 않음을 알 수 있다. 이는 주변 환경 즉 온도, 침전 시간, Shaking 등에 영향을 받는 것으로 보이며 pH가 10 일 때 모든 실험 대상 원소가 95%이상 침전되는 것을 볼 수 있다<sup>[21]</sup>. 실험 결과에서 보면 구리인 경우 pH3과 같은 산성 환경에서도 침전의 형태를 관찰 할 수 있고, pH 8 이상 일 때 침전현상이 두드러지게 나타 난후 pH 10 정도에서는 대부분 침전되는 것으로 확인 됐다. 또한 납인 경우 pH 6 부근에서 침전 현상이 일어 났으며, pH 6 이상 이때부터 급격한 침전 현상을 볼 수 있다. 이중 의외인 것이 카드뮴 이온으로 pH 가 증가 함에 따라 별 침전반응을 보이지 않다가 pH 8 이상을 넘어서야 급격한 침전 반응을 관찰 할 수 있었으며, 다른 중금속 이온과 마찬가지로 pH 10 이상 일 때 대부분 침전 되는 것을 볼 수 있다.

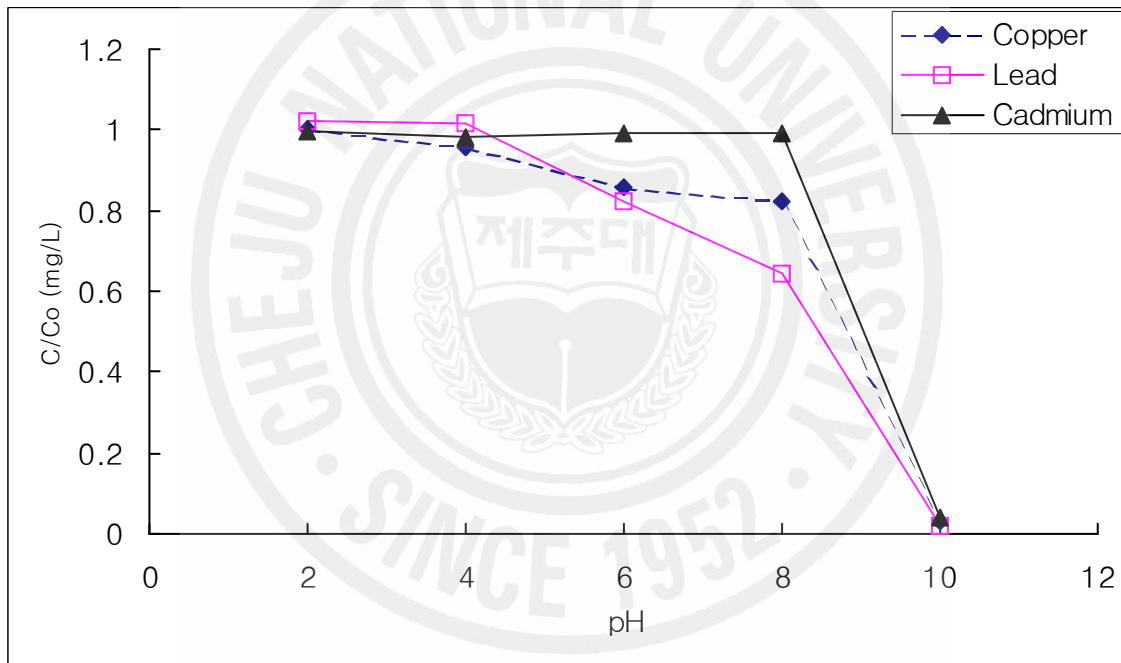


Fig. 4.6. Precipitation of heavy metals of 20mg/l at various pH.

## 4.5 회분식(Batch test)

### 4.5.1 흡착평형실험(Kinetics Test)

Fig. 4.7. ~ Fig. 4.12. 은 전처리 전·후의 페타이어분말과 혼합중금속( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ )과의 반응 시간 변화에 따른 흡착능 분석결과를 나타낸 것이다. 모든 실험에서 중금속 종류에 따른 흡착능을 비교하여 보면,  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$  순으로 각 실험 결과 마다 대체로 일치 하는 경향을 보인다. 이는 수화 이온의 반경이 작아지는 순서와 대체로 일정 하였으며, 일반적으로 수화이온의 반경이 작아짐에 따라 이온 흡착량이 커지며 수화이온의 반경이 커짐에 따라 3차원 구조내로 들어가지 못하고 표면에만 흡착이 일어남으로 서 흡착량은 낮아 지는 것으로 사료 된다<sup>[22-23]</sup>. Fig. 4.8. ~Fig. 4.9.는 전처리 전의 페타이어 분말을 이용 흡착 실험을 한경우로 중금속 흡착은 초기 5분 이내에 흡착평형 농도에 도달했음을 알 수 있고, 또한 흡착효율이 약 20% 정도 라는 것을 관찰 할 수 있었다. 특히  $\text{Cd}^{2+}$  의 경우 제거 효율이 10% 미만인 것으로 확인 되었다. Functional group으로 전처리 페타이어 분말에 대한 흡착 평형실험 결과는 Fig. 4.9. ~ 4.11.에서 보여준다. 두 가지의 Functional group을 이용한 결과 서로 비슷한 경향을 보였으며, DAT와 마찬가지로 초기 5분 이내에 매우 빠르게 흡착이 진행 되었고, 약30분 이후 완전 한 흡착 평형에 도달됨을 알 수 있었다. 이는 DAT-Functional group 의 중금속이온에 대한 강한 인력으로 인해 금속이온이 DAT-Functional group 표면에 빠르게 확산 되었기 때문이라 사료 된다. 흡착률은  $\text{Pb}^{2+}$  인 경우 약70~80%,  $\text{Cu}^{2+}$  50~60%, 그리고  $\text{Cd}^{2+}$ 의 경우30% 미만의 흡착률을 보였다. 결과적으로 Functional group 으로 전처리된 페타이어의 흡착능이 증가 했다는 것을 알 수 있다.(Fig. 4.13)

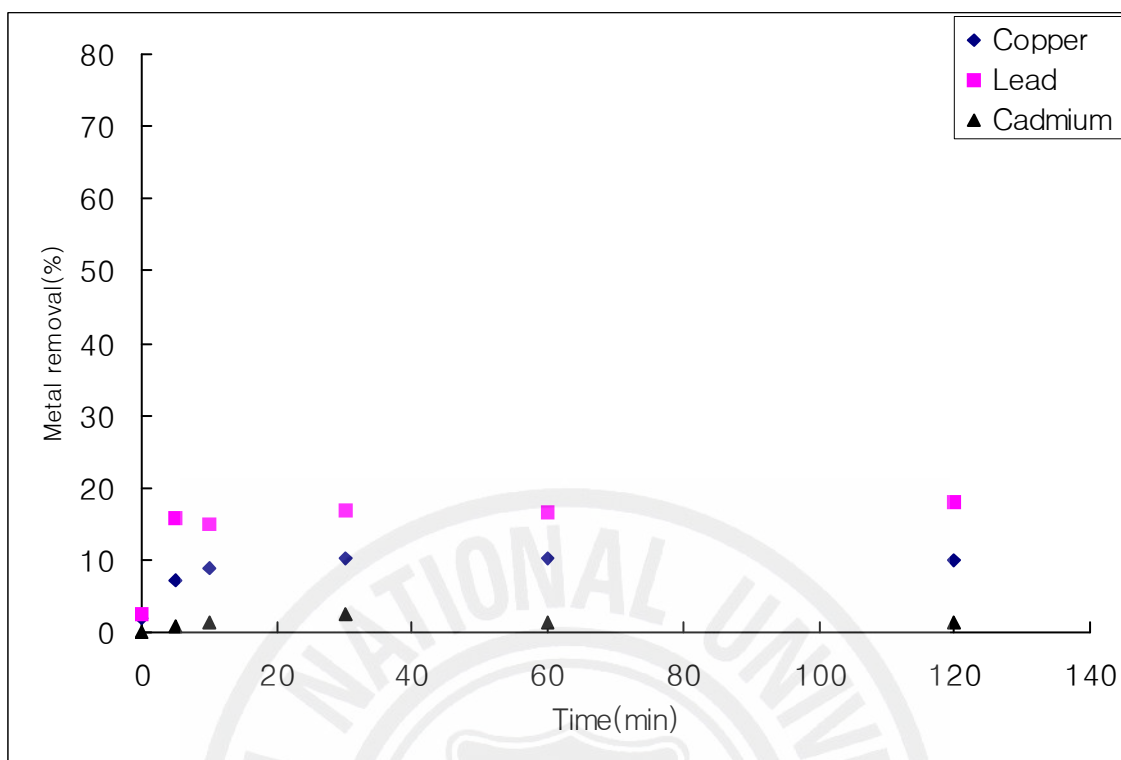


Fig. 4.7. Remove rate of heavy metals for DAT by reaction time at pH4.

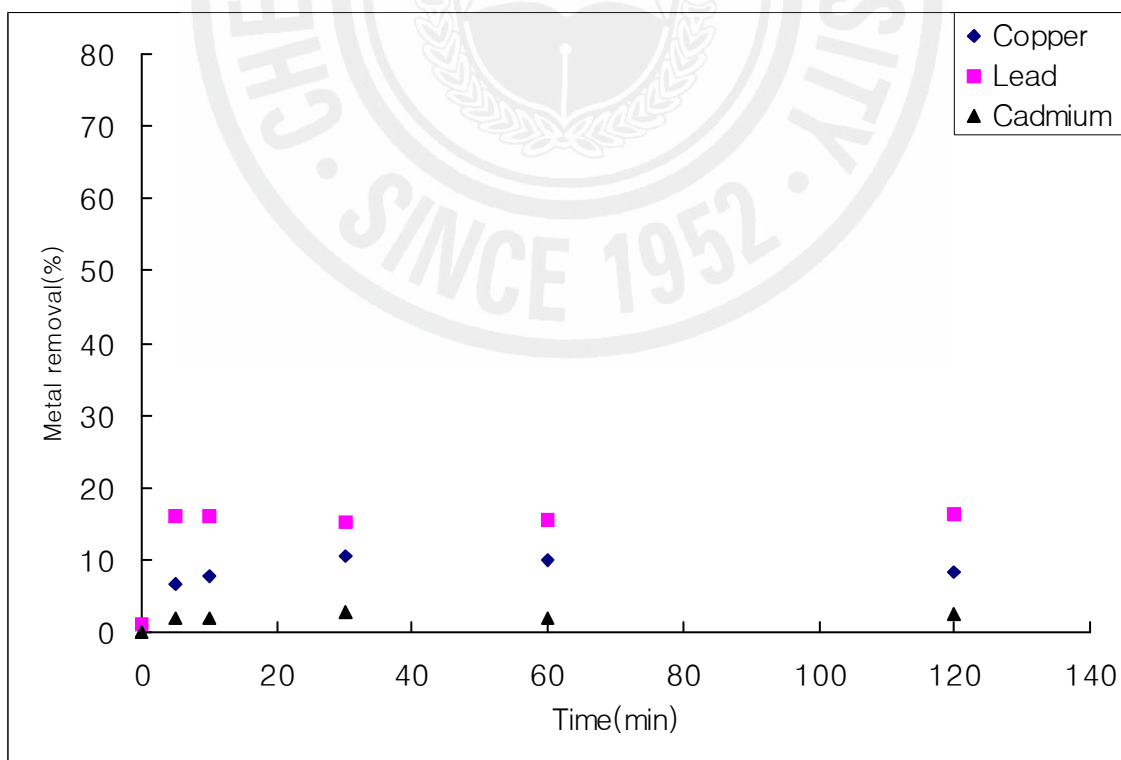


Fig. 4.8. Remove rate of heavy metals for DAT by reaction time at pH6.

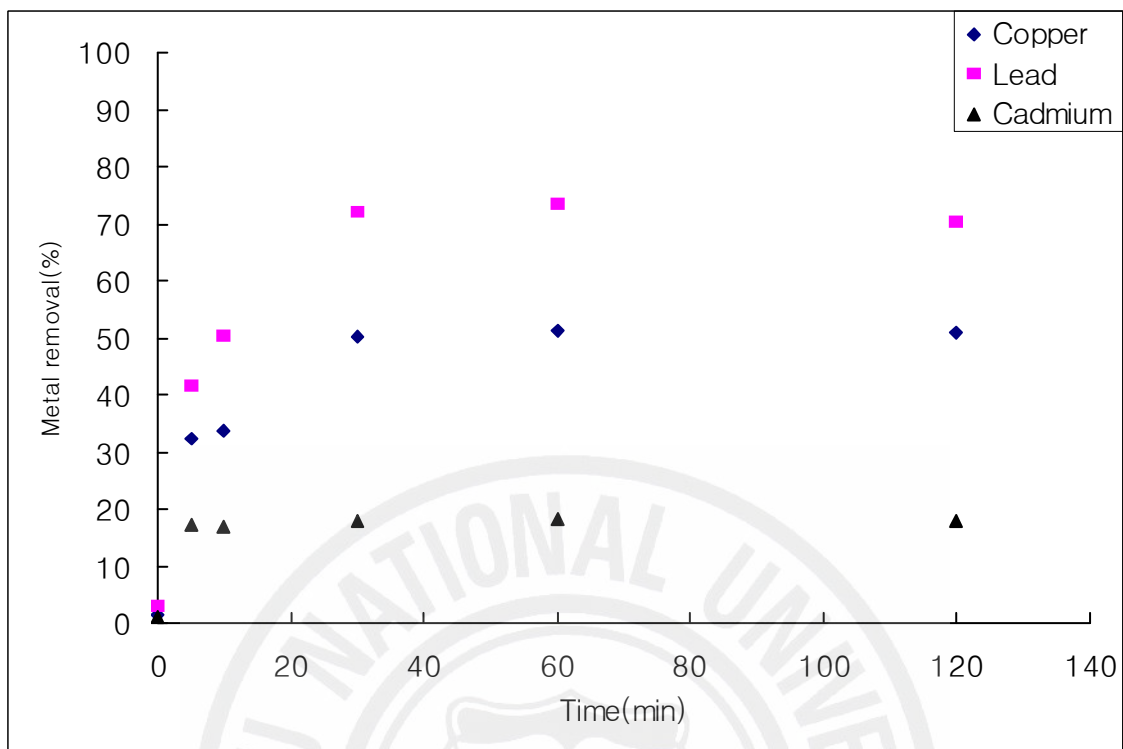


Fig. 4.9. Remove rate of heavy metals for DAT-OH<sup>-</sup> by reaction time at pH4.

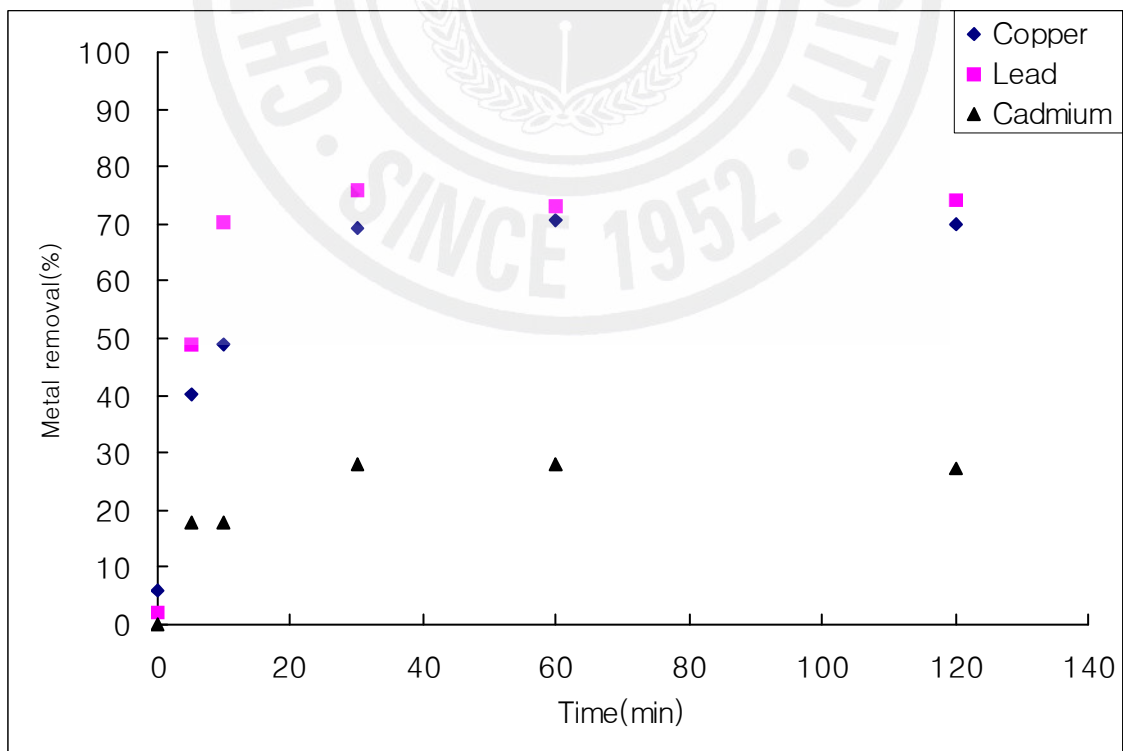


Fig. 4.10. Remove rate of heavy metals for DAT-OH<sup>-</sup> by reaction time at pH6.

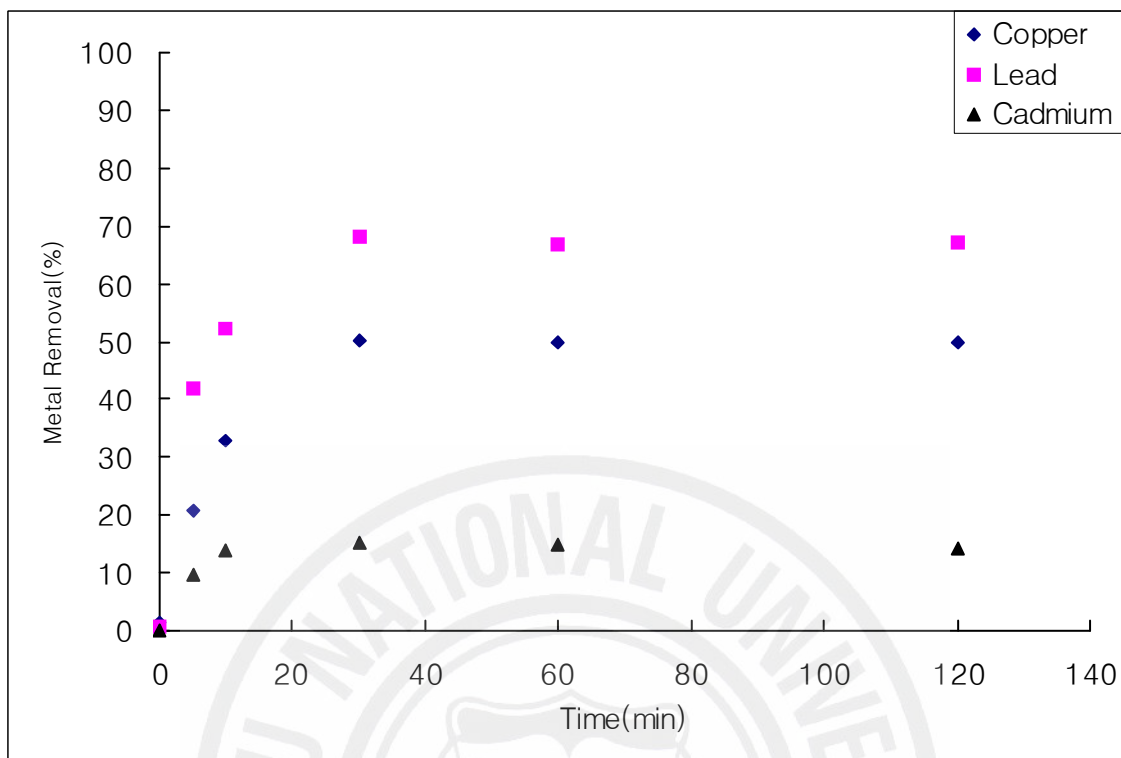


Fig. 4.11. Remove rate of heavy metals for DAT-COO<sup>-</sup> by reaction time at pH4.

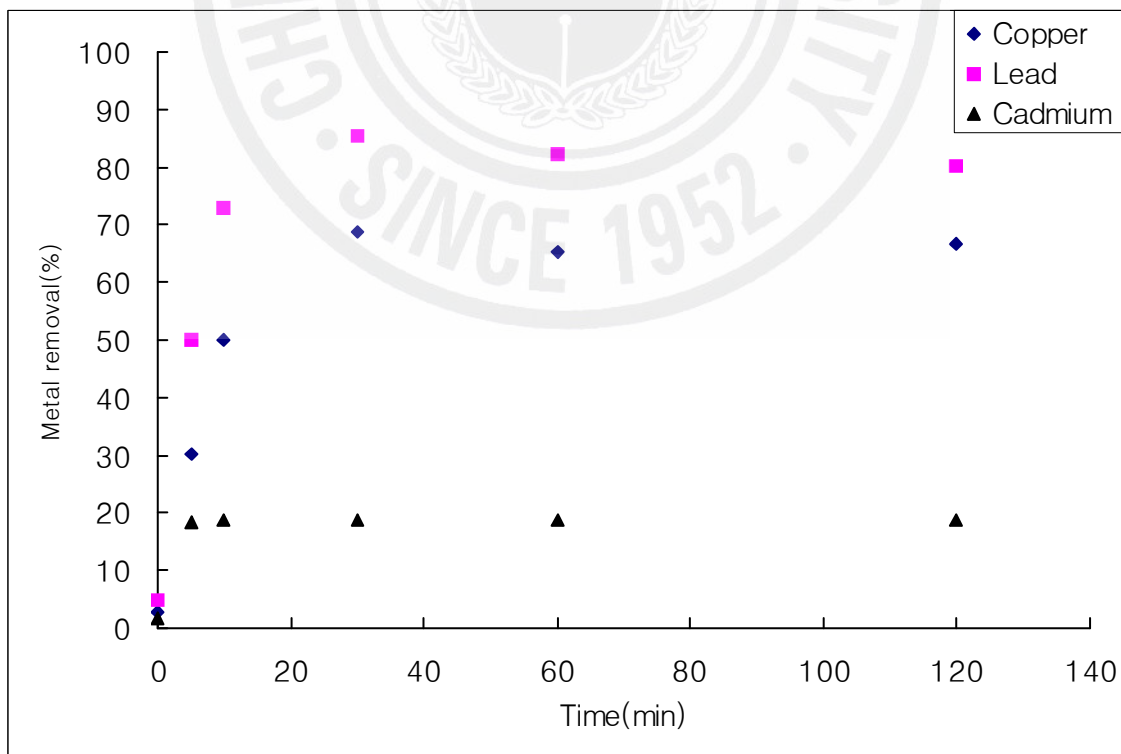


Fig. 4.12. Remove rate of heavy metals for DAT-COO<sup>-</sup> by reaction time at pH6.

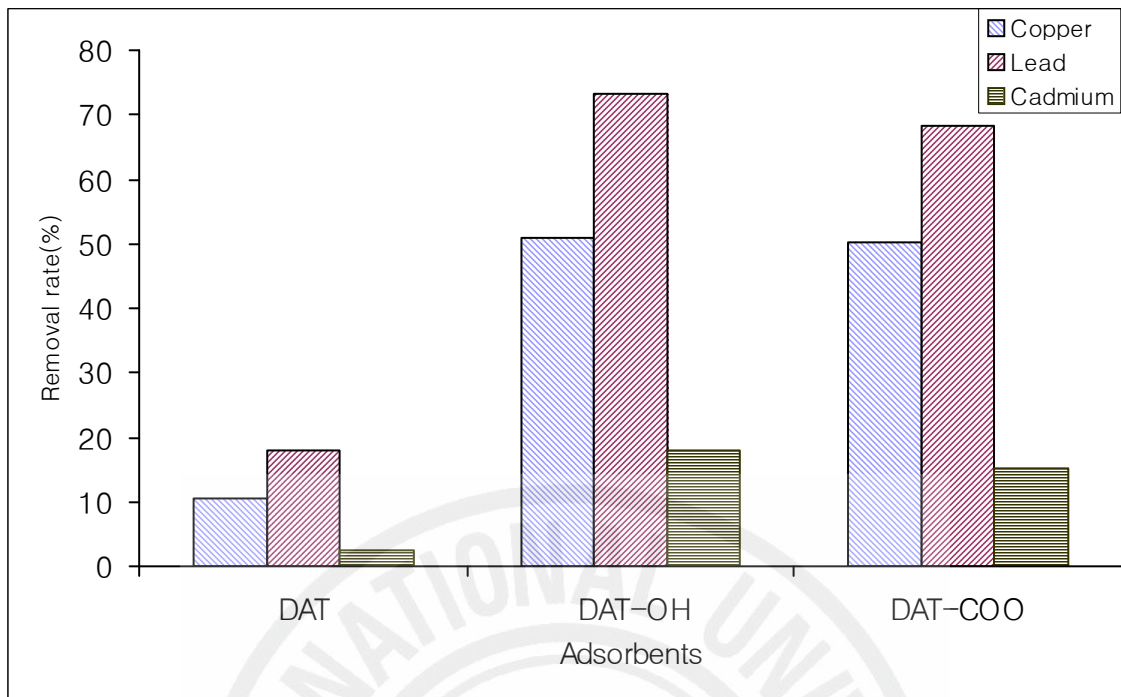


Fig 4.13. The relation between adsorbents and heavy metals for sample solution contained 20mg/ℓ of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> respectively at 25°C, 30min, 80rpm and pH 4.

## 4.5.2 등온흡착실험(Sorption isotherm Test)

### 4.5.2.1 pH 영향( The effect of the initial pH )

pH에 따른 중금속 제거 영향을 알아보기 위해 중금속( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) 초기 농도 각각  $20\text{mg}/\ell$ , 페타이어 주 입량  $0.5\text{g}$ , Reaction time  $30\text{min}$ ,  $25^\circ\text{C}$ 에서 pH 를 2~10까지 변화 시켜 가면서 전처리 전·후의 페타이어에 대한 중금속 제거 특성을 살펴 보았다.(Fig. 4.14. ~ Fig. 4.16.).

그림에서 볼 수 있듯이 모든 금속 이온의 제거율이 pH가 증가 할수록 점점 증가 하는 경향을 볼 수 있다. DAT의 경우(Fig. 4.14.) pH 8이상에선  $\text{Cu}^{2+}$  와  $\text{Pb}^{2+}$  이 약 70% 이상 제거 되었고,  $\text{Cd}^{2+}$ 의 경우 pH 10 이상에서 약 40% 정도 제거 되는 것을 관찰 할 수 있다. DAT- $\text{OH}^-$  인 경우 에는 pH 6이상에서  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  이 각각 69%, 75% 의 제거효율을 보였으며(Fig. 4.15.), pH 8 이상에선 90% 이상의 제거율을 보였다.  $\text{Cd}^{2+}$ 의 경우에는 pH 8 부근에서 최대 효율(90%)을 보였으며 그 이상 에서는 오히려 제거 효율이 감소 하는 경향을 보였다. 이는  $\text{Cd}^{2+}$ 의 경우 양쪽성 금속으로 강산 이나 알칼리 영역에서 용해 되는 경향이 있기 때문이라 사료 된다. DAT- $\text{COO}^-$  에서는(Fig. 4.16.) DAT- $\text{OH}^-$  때와 비슷한 경향을 보이고 있으나,  $\text{Cd}^{2+}$ 의 경우 pH 10 부근에서 최대 효율을 나타 내었고,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 의 경우에는 pH 6~8에서 최대 효율(약90%)을 보였다. 하지만 모든 실험 결과로부터 알 수 있듯이 pH 2 이하의 강산 영역에서는 제거율이 모두 10%미만이거나 아예 제거가 안 되는 것을 볼 수 있다. 이렇게 낮은 pH 에서 중금속의 제거량이 감소 하는 것은 용액 내 에 존재하는 다량의 수소 이온 때문에 중금속 흡착시 저해 작용을 일으키며, 강산의 조건에서 중금속이 흡착·제거 할 수 있는 관능기(Functional group)가 파괴 되거나, 페타이어 표면이 양전하를 띠어, 정전기적인 반발력의 발생으로 중금속의 흡착량이 크게 감소하는 경향을 나타내는 것으로 사료되며, 또한 낮은 pH 에서 높은 pH 로 갈수록 흡착률이 증가하는 것은 염기성에서  $\text{OH}^-$  이온이 중금속에 배위 되어  $\text{M}(\text{OH})^+$  상태로 존재하기 때문에 흡착질 자체의 활성도가 감소 되어 흡착정도가 크게 되며, pH 가 증가 함에 따라 수용액 중에서의 중금속 양이온은 가수분해가 되고, 또한 pH 가 증가 함에 따라 흡착제 표면에 형성된 hydroxyl group이 흡착된 수소이온을 떼어내려는 경향이 강해지기 때문에 흡착성도 증가할 수 있는 것으로 여겨지며<sup>[26]</sup>, 그 결과로 인해 인련의 용해성 중금속 착화합물을 형성한다. 2가 중금속에 대한 일반화된 가수분해 식 은 다음과 같다.



이 가수분해는 중금속 수산화물의 침전에 의해서 종결 되는데, 이것은 흡착에 의해서 중금속이 제거되는 것과는 구별되어 저야 한다고 본다. 일반적으로 수산화 착염들(e.g.,  $\text{MOH}^+$ )이 자유금속 양이온 보다 더 잘 흡착 되는데 그 이유는  $-\text{OH}^-$  기가 첨가됨에 따라 흡착질의 수화 전단면의 제거나 재배열 로 인해 흡착에 관여 하는 자유에너지를 감소 시키기 때문이다<sup>[27]</sup>. 그러나 흡착제에 의해 용액중 중금속 성분을 제거 할 때 금속 수산화물이 형성되는 것과 흡착과는 엄밀히 서로 다른 mechanism 으로 분류 할 수 있으나, 금속 성분이 함유 되어 있는 용액의 pH가 금속 수산화물이 형성되는 pH범위에 가까워 질수록 흡착·제거가 잘 된다는 연구 결과가 있으며, 본 연구에서도 같은 양상을 보였다. 따라서 금속수산화 물의 형성과 흡착·제거 와 는 분명히 서로 다른 성격이라 할 수 있지만, 실제적으로는 금속수산화물의 형성은 용액의 pH 와 함께 중금속 흡착·제거에 밀접한 영향이 있다고 본다.



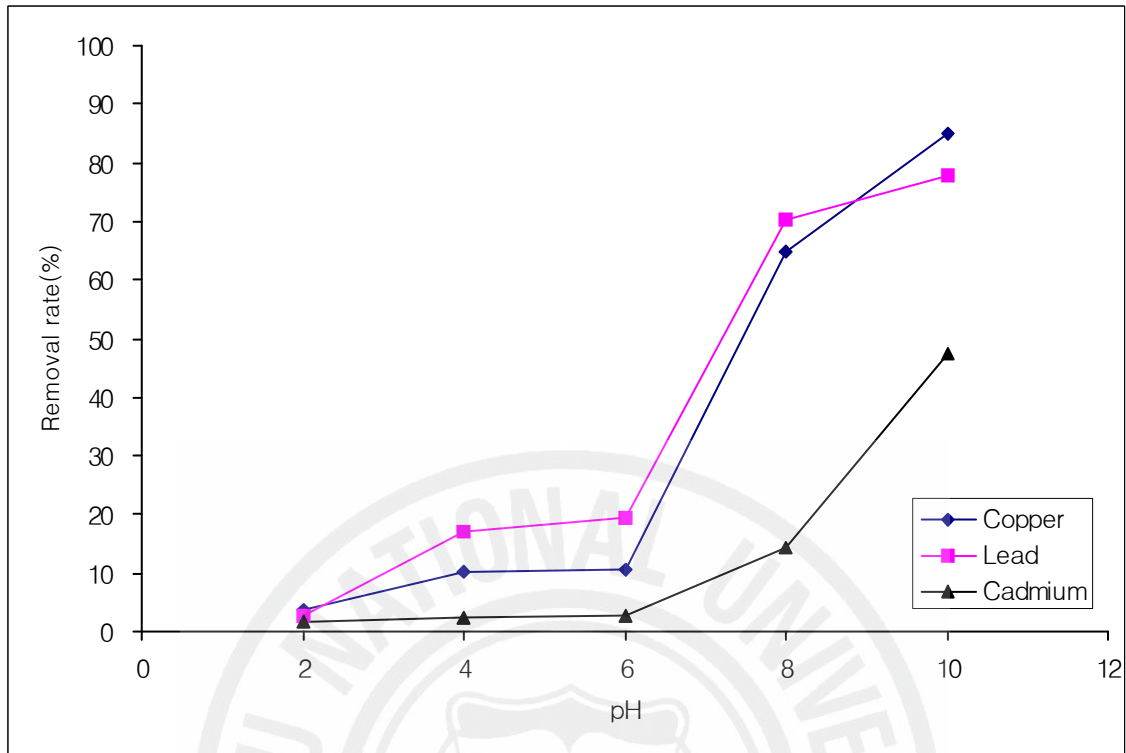


Fig. 4.14. Removal of heavy metals onto DAT at varying pH.

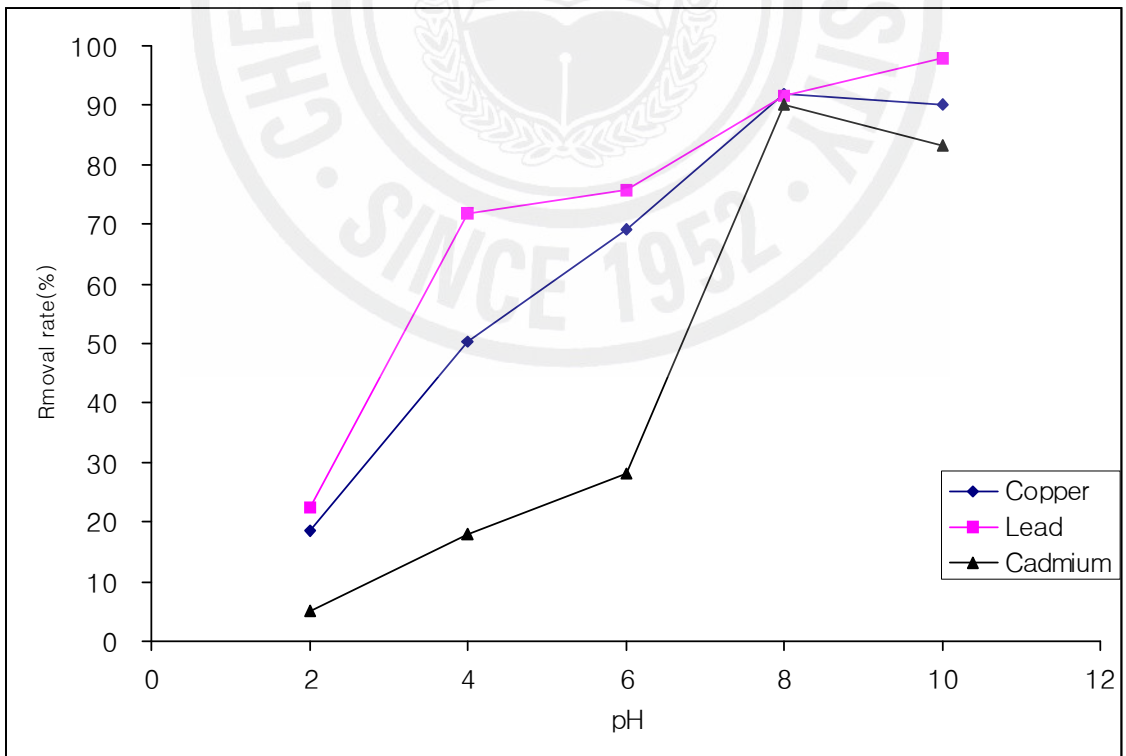


Fig. 4.15. Removal of heavy metals onto DAT-OH<sup>-</sup> at varying pH.

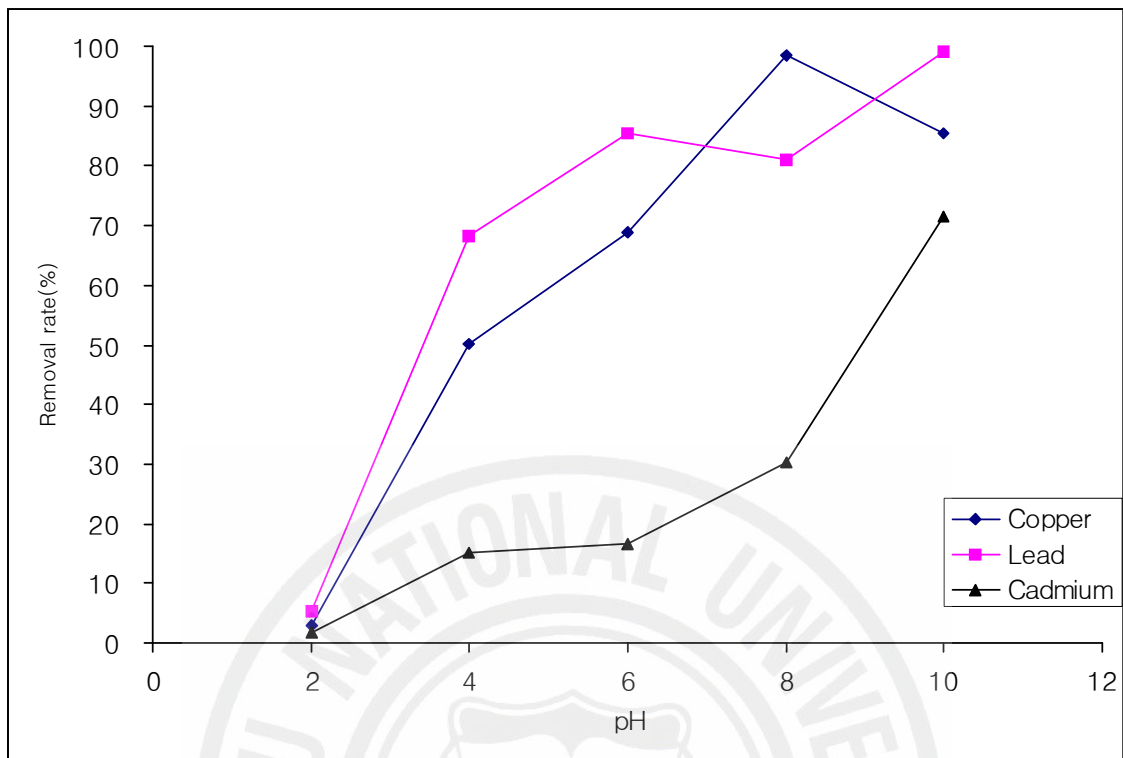


Fig. 4.16. Removal of heavy metals onto DAT-COO<sup>-</sup> at varying pH.

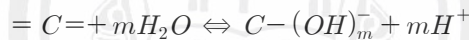
#### 4.5.2.2 초기중금속 이온의 농도에 따른 영향 (Effect of initial heavy metal ion concentration)

Fig. 4.17.~Fig. 4.19.은 초기중금속 이온의 농도에 따른 전처리 전·후의 페타이어에 대한 중금속 제거량을 그래프로 도시 한 것으로 중금속혼합용액( $Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$ )의 초기 농도가 높을 수록 페타이어의 단위 무게당 흡착량은 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. 전처리 전 페타이어의 경우 흡착량은  $Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$  순으로 낮아지는 것을 볼 수 있었고 이때의 흡착량은 각각 1.7mg/g, 0.9mg/g, 0.225mg/g 이었다. 전처리 후의 페타이어에서도 중금속에 따른 흡착량의 변화는  $Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$  순으로 같은 현상을 볼 수 있었으며, 흡착량은 각각 6.88mg/g, 4.97mg/g 그리고 1.59mg/g 으로 전처리 후의 페타이어 모두 비슷한 흡착량을 보였다.

초기 중금속 이온의 농도가 높아질 경우에 흡착제 단위 무게당 중금속 이온의 흡착량이 증가 하는 결과는 용액내 중금속 이온이 증가 함에 따라 물질 전달의 구동력(driving force)이 되는 농도차가 상대적으로 높아짐에 따른 결과 로 보여 지며 또한 음전하를 띤 페타이어시료의 표면에 양전하를 띤 중금속 이온의 농도가 증가함에 따라 확산 이중층의 두께가 얇아지고 각 중금속 이온들은 가동수분층(Mobile layer, Helmholtz double layer) 표면 가까이 접근 하여 상호간의 정전기적 인력이 증가하여 흡착이 용이 하게 되며, 이에 따라서 중금속 농도가 증가 할수록 흡착량 역시 증가 하게 되는 것으로 판단 된다<sup>[28]</sup>.

#### 4.5.2.3 페타이어 투입량에 따른 영향(Effect of adsorbent dosage)

흡착제의 투입량에 따른 영향을 살펴보기 위하여 중금속혼합용액( $Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$ )농도를 20mg/l 로 일정하게 하고서, 흡착제의 양을 0.2g~1.0g 까지 단계적으로 변화 시키면서 구한 제거율을 Fig. 4.20.~Fig. 4.22.에 나타내었다. 흡착제 종류에 상관 없이 세 가지 실험 모두 비슷한 현상을 보였는데, 초기부터 0.5g 투입 시 까지는 일정 하게 제거율이 높아 지는 것 을 확인 할 수 가 있으나, 그 후 부터는 제거율이 오히려 감소 하는 경향을 보였다. 이는 Gadd와 de Rome(1988)이 흡착제의 양이 많아 질수록 정전기적 인력이 높아져서 중금속 이온이 더 많이 흡착된다고 한 가설 과는 다른 결과였다. 이는 페타이어가 용매에 의하여 활성화 되는 과정에서  $H^+$ 기를 생성 하였기 때문이라 생각 하며 그 과정은 다음과 같다.



때문에 상대적으로 페타이어 투입량이 많아 질수록  $H^+$ 의 생성은 증가 하게 되고 흡착률은 이에 따라 감소 하는 것으로 사료 된다. 이는 앞서 예기한  $H^+$ 와 중금속 관의 경쟁에 의하여 제거율이 감소 된다는 판단과 일치 하는 것으로 보여 진다. 따라서 실제 페타이어를 이용하여 중금속을 흡착 제거 하고자 할 경우, 용액 내에 흡착제의 농도를 너무 높게 하는 것은 흡착효율을 떨어뜨릴 것으로 예상되며, 4.5.2.2절의 초기 중금속 농도의 변화에서 얻어진 결과와 본 실험의 결과로부터 용액 중 에 존재하는 중금속 이온의 농도를 알 경우에는 원하는 흡착시간에 적절한 페타이어 흡착제의 투입량을 결정 하는 것이 가능 할 것으로 예상 된다.

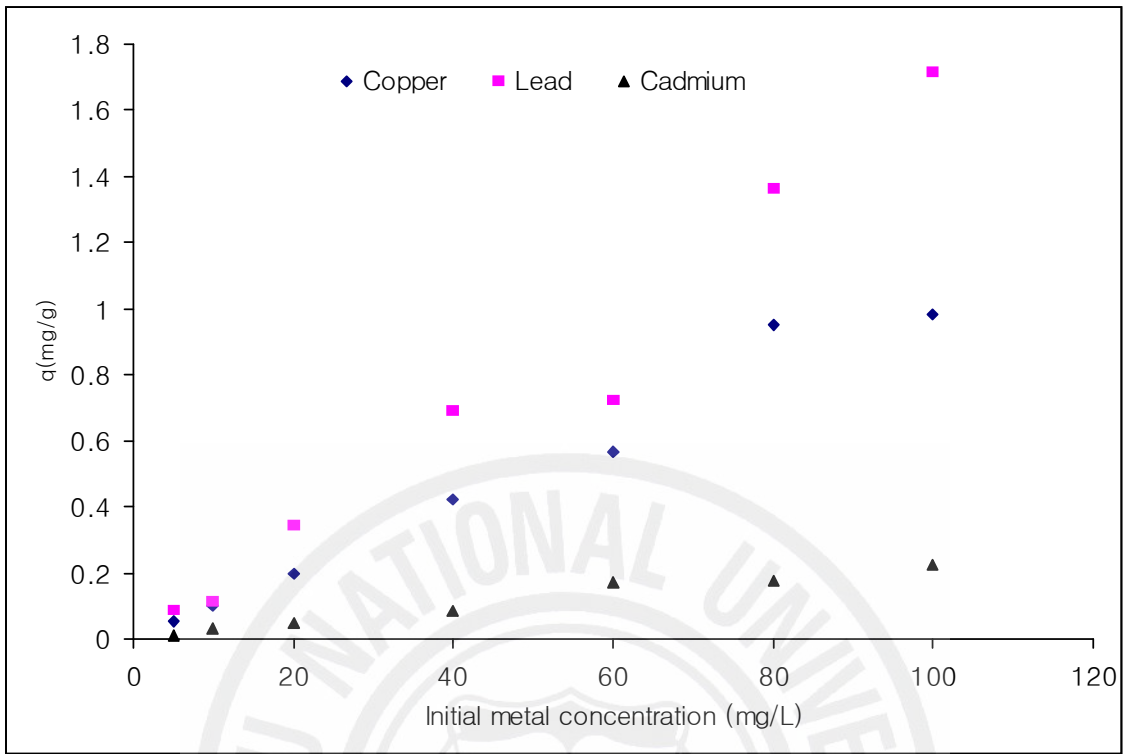


Fig. 4.17. The effect of the initial metal ion concentration on DAT at pH4.

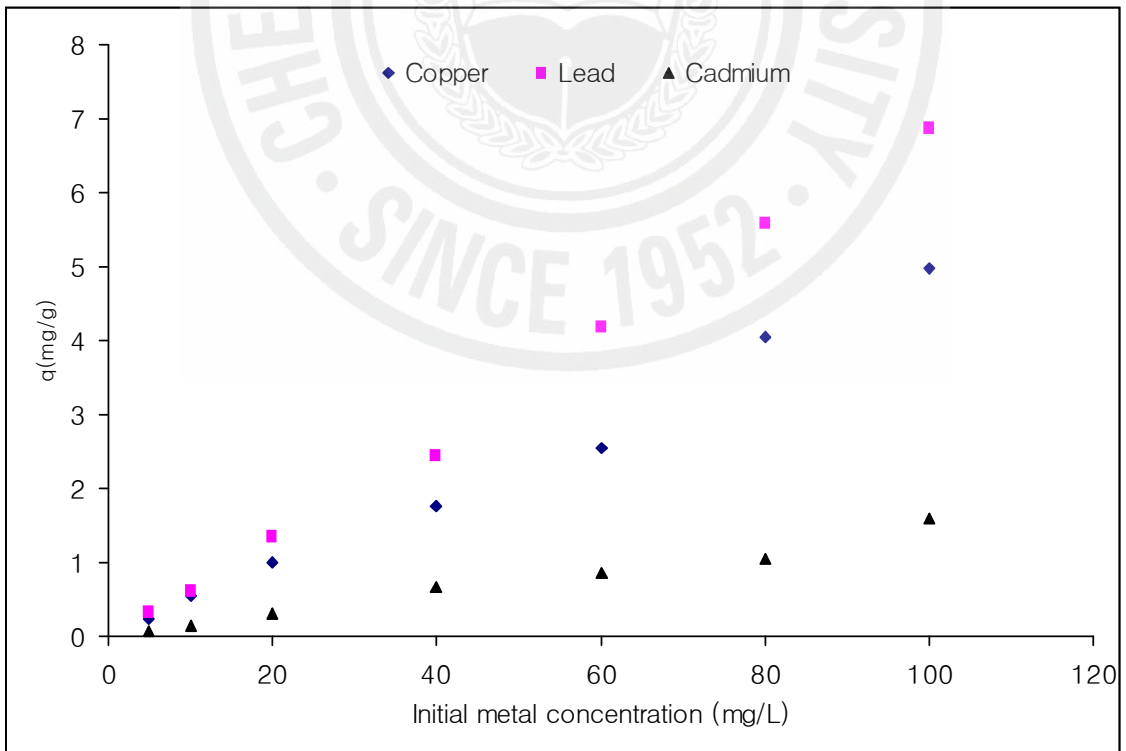


Fig. 4.18. The effect of the initial metal ion concentration on DAT-OH<sup>-</sup> at pH4.

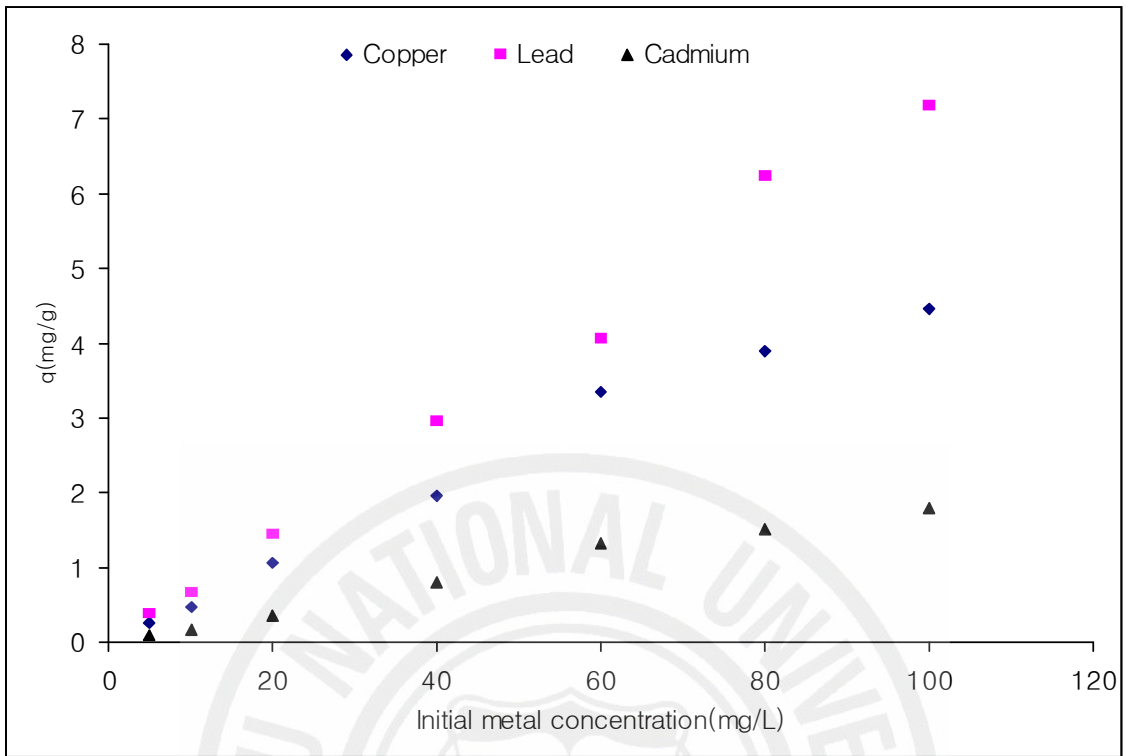


Fig. 4.19. The effect of the initial metal ion concentration on DAT-COO at pH4.

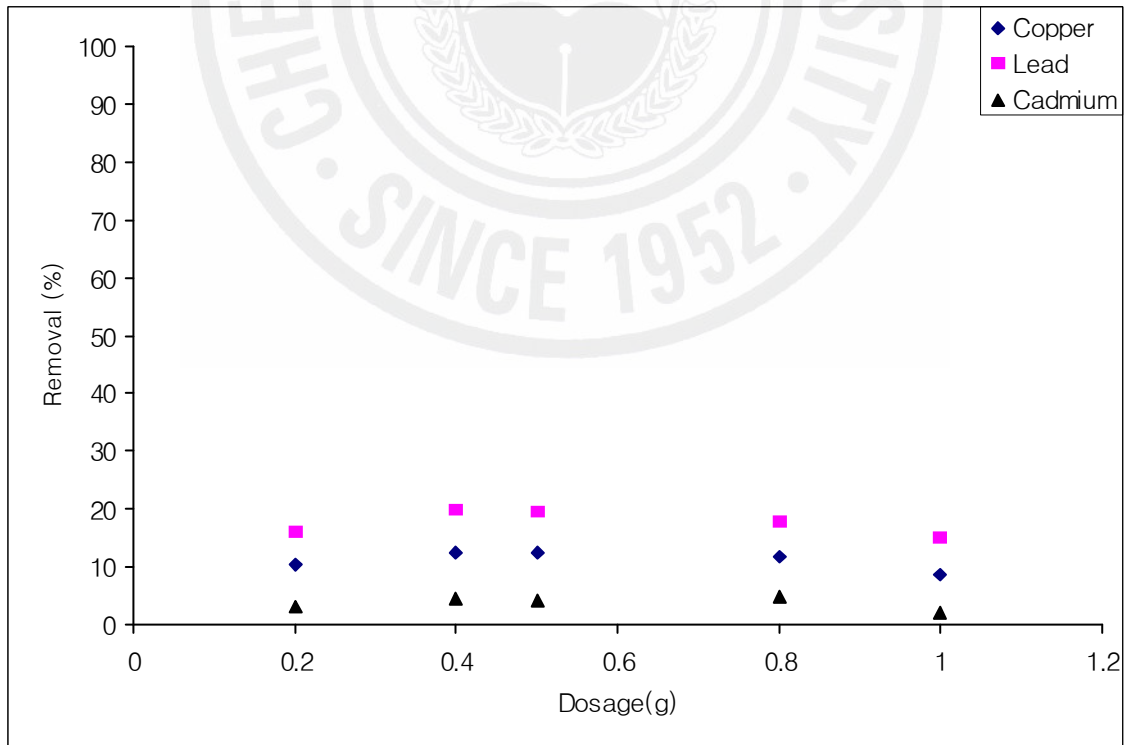


Fig. 4.20. The effect of the dosage concentration on DAT at pH4.

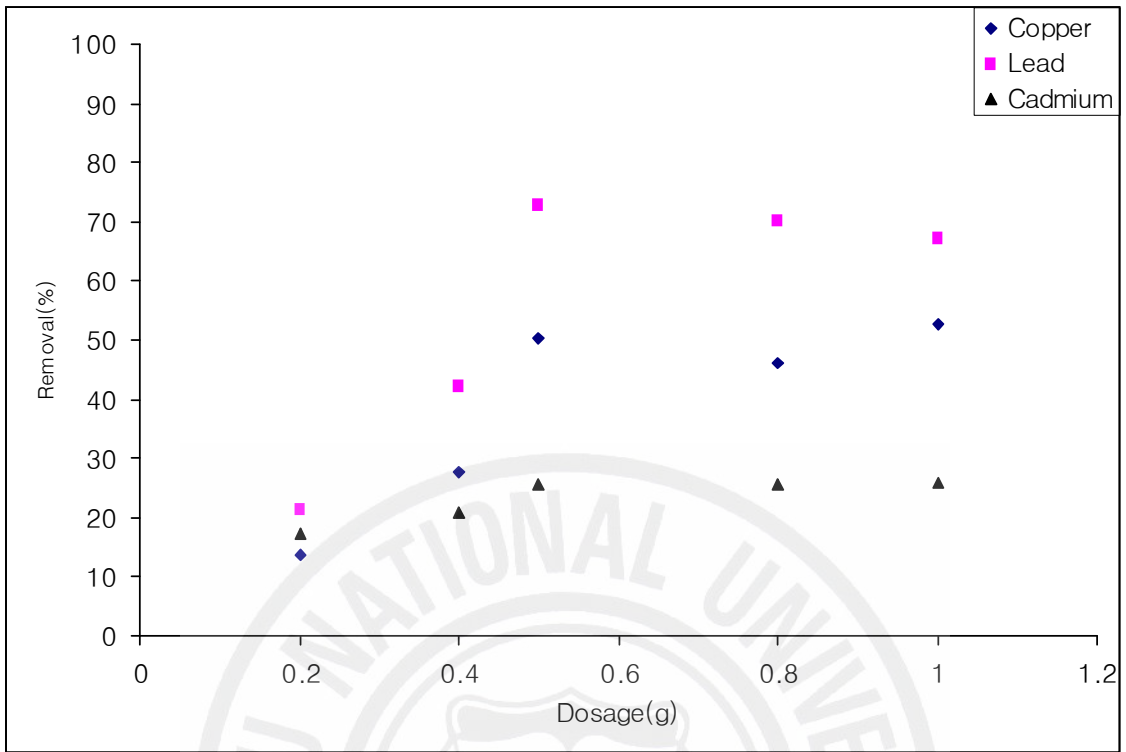


Fig. 4.21. The effect of the dosage concentration on DAT-OH<sup>-</sup> at pH4.

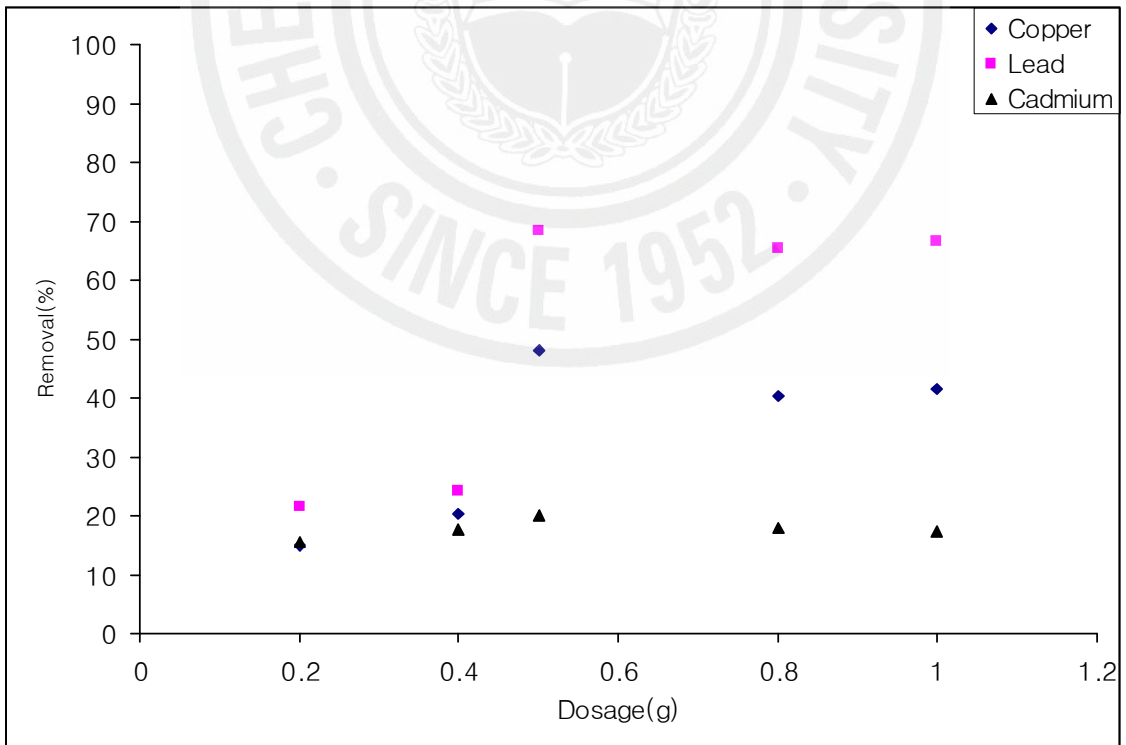


Fig. 4.22. The effect of the dosage concentration on DAT-COO<sup>-</sup> at pH4.

#### 4.5.2.4 흡착등온식(Adsorption isotherms)

최대 흡착량을 구하기 위하여 중금속의 초기 농도를  $5\text{mg}/\ell \sim 100\text{mg}/\ell$  까지 변화 시키고, 페타이어 주입량을  $0.5\text{g}$  로 맞춘 후 실험결과의 Langmuir isotherm 을 Fig. 4.23. ~ Fig .4.25. 에 도시 하였고, 등온흡착식을 사용하여 결정된 매개변수 값들을 Table 4.4 에 나타 내었다. 최대흡착량은 현장에서 적용시 흡착제의 교체시기를 결정하는 중요한 인자중의 하나이며, Langmuir isotherm 은 현재 많이 적용되고 있는 등온 흡착식이다. 실험결과, Langmuir 등온식 은 높은 상관 관계를 나타 내었다. 또한 이때의 최대 흡착량은 DAT의 경우에  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  각각  $8.08\text{mg}/\text{g}$ ,  $10.55\text{mg}/\text{g}$ ,  $2.79\text{mg}/\text{g}$  으로 나타 났으며, DAT- $\text{OH}^-$  에선  $\text{Cu}^{2+}$   $140.84\text{mg}/\text{g}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$   $161.22\text{mg}/\text{g}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$   $11.92\text{mg}/\text{g}$ , DAT- $\text{COO}^-$  의 경우  $\text{Cu}^{2+}$   $61.34\text{mg}/\text{g}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$   $100.8\text{mg}/\text{g}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$   $11.92\text{mg}/\text{g}$  으로 각각 관찰 되었다. 정(1986) 등의 연구 결과에 따르면 DAT의 경우 최대 흡착량( $q_{\text{max}}$ )은 pH 7 에서  $\text{Cu}^{2+}$   $9.12\text{mg}/\text{g}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$   $10.49\text{mg}/\text{g}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$   $10.80\text{mg}/\text{g}$  으로 발표 한바 있으며, Hohammad H.(2005)은 Ultrasound wave를 이용하여 페타이어 표면을 개질 변화 시켜 실험한 결과  $\text{Cd}^{2+}$   $10.9\text{mg}/\text{g}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$   $69.9\text{mg}/\text{g}$  의 최대 흡착량 을 보인바 있다<sup>[6]</sup>. 이러한 연구 결과와 비교 하여 본 실험에서의 Functional group으로 전처리된 페타이어의 흡착능(sorption capacity)은 우수한 것으로 볼 수 있다.

Table 4.4. Parameters of Langmuir equation for removal of heavy metals on adsorbents

		Langmuir	
	Metal ions	$q_{\text{max}}$	b
DAT	$\text{Cu}^{2+}$	8.08	$4.07 \times 10^{-4}$
	$\text{Pb}^{2+}$	10.55	$6.7 \times 10^{-3}$
	$\text{Cd}^{2+}$	2.79	$9.7 \times 10^{-4}$
DAT- $\text{OH}^-$	$\text{Cu}^{2+}$	140.84	$7.1 \times 10^{-4}$
	$\text{Pb}^{2+}$	161.22	$6.5 \times 10^{-4}$
	$\text{Cd}^{2+}$	11.92	$1.4 \times 10^{-3}$
DAT- $\text{COO}^-$	$\text{Cu}^{2+}$	61.34	$1.6 \times 10^{-3}$
	$\text{Pb}^{2+}$	100.8	$0.3 \times 10^{-3}$
	$\text{Cd}^{2+}$	11.92	$1.4 \times 10^{-3}$

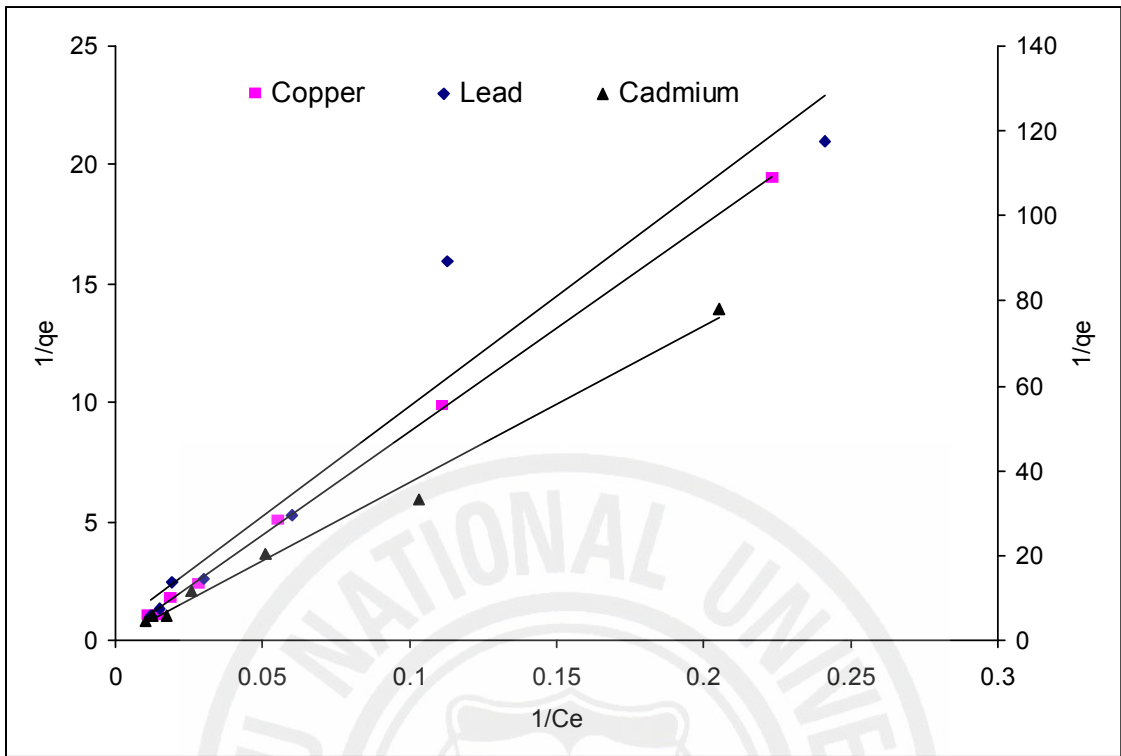


Fig. 4.23. Langmuir isotherm plots for the adsorption of metal ions on DAT.

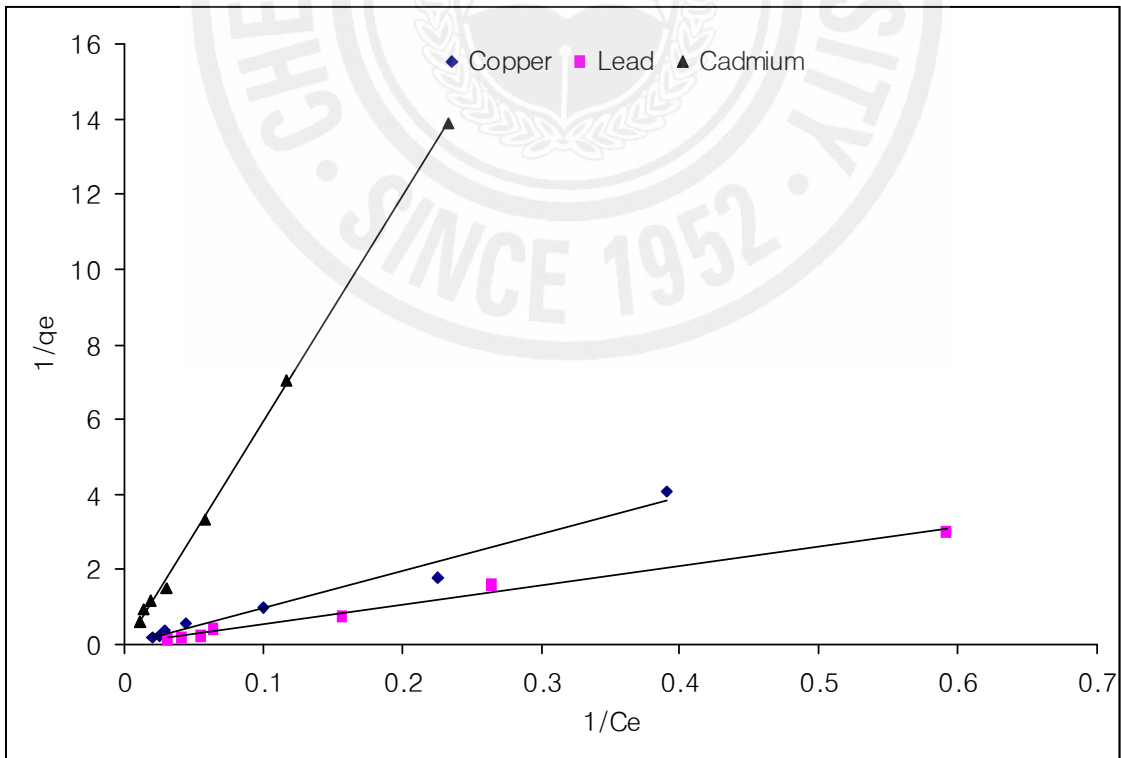


Fig. 4.24. Langmuir isotherm plots for the adsorption of metal ions on DAT-OH.



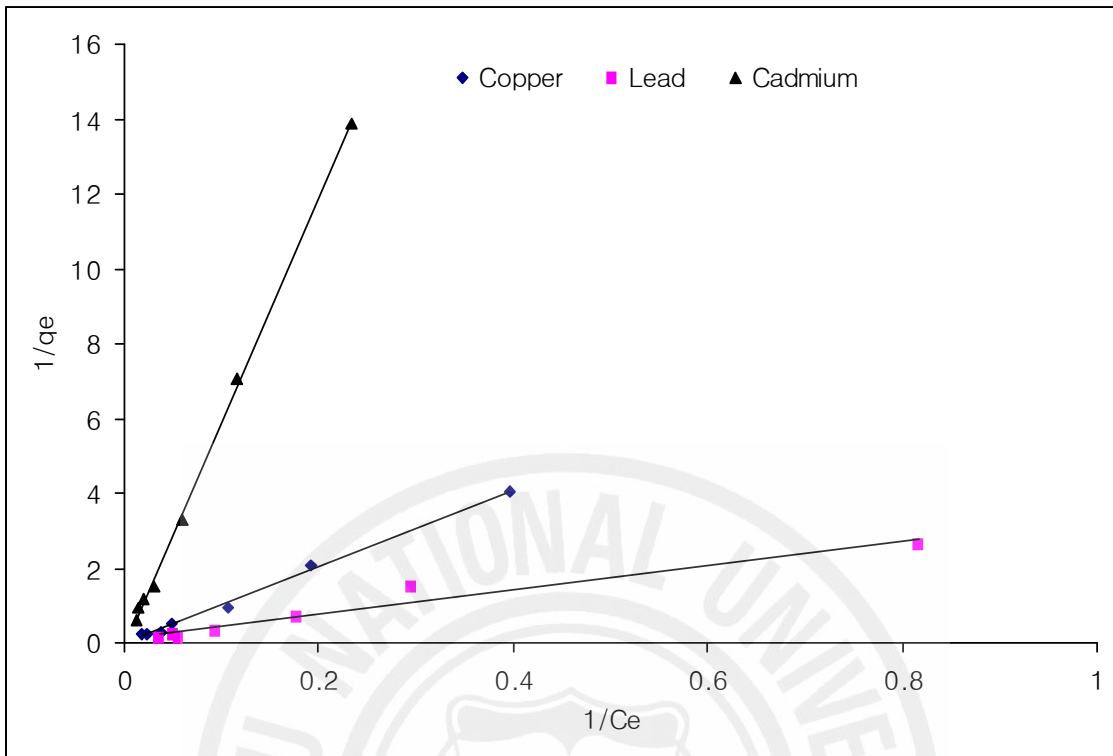


Fig. 4.25. Langmuir isotherm plots for the adsorption of metal ions on DAT-COO.

#### 4.6 연속흡착실험(Column Test)

연속 흐름에서 DAT충진 칼럼의 중금속 제거능력 평가를 위하여 삼성분 혼합중금속 용액( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ )을 대상으로 파과 실험을 실시 하였다. 그 결과로 얻어진 각 중금속 이온의 파과곡선(Breakthrough curves)의 변화를 Fig. 4.26. ~ Fig. 4.28.에 제시 하였다. 그림에서의 1pore는 약 7ml 이며 이는 약 8min 에 해당된다. 전처리 전인 DAT를 충전 한 칼럼의 경우(Fig. 4.26.) 20pore 내외에서 파과 점을 나타 내었는데, 특히  $Cd^{2+}$ 의 경우 약 40분, 즉 5pore 만에 파과 점을 나타 내었다. 그 후 에는 전혀 제거 되지 않음을 관찰 할 수 있었으며,  $Cu^{2+}$ 와  $Pb^{2+}$ 인 경우 처음 실험 시작 후 급격히 제거율이 증가 하다가 15pore 이후에는 전혀 제거가 안되 는 것을 볼 수 있다. 이는 회분식 실험 때 와 흡착 평형에 도달하는 시간이 짧기 때문이라 보여 진다. 또한 파과점을 관찰 한 시간은 실험 시작 후 약 150 분 이었다. 한편 전처리 후의 두 페타이어를 사용한 칼럼 실험 결과를 보면 DAT-OH(Fig. 4.27.)의 경우  $Cd^{2+}$ 을 제외한 나머지 두 중금속 이온의 파과 점은 약 400pore 이상인 점에서 관찰 할 수 있었으며,  $Pb^{2+}$ 의 제거 율이  $Cu^{2+}$  와  $Cd^{2+}$ 에 비해 훨씬 높은 것으로 나타났다. 이 경우 중금속 제거율은 초기에 급격히 증가 하다가 (Co/C=0), 7~10pore 후부터 완만히 제거율이 떨어 지는 것을 볼 수 있으며, 그 후 약 40%정도의 지속적인 제거율을 보였다. DAT와 비교 하면 파과점 을 나타 내는 시간이 DAT 보다 약 5배 가량 길었으며, 이는 제거 되는 중금속 량도 많음을 알 수 있다. 또한  $Pb^{2+}$  인 경우 제거율이 DAT 보다 10배 이상인 것으로 확인 되었다. DAT-COO<sup>-</sup>의 경우(Fig. 4.28.)에도 마찬가지로 DAT 보다 높은 제거율을 보였는데 각각의 중금속에 대한 파과점 을 보면,  $Pb^{2+}$ 인 경우 약 1000pore 이상에서,  $Cu^{2+}$ 의 경우 700pore 이상에서 파과 점 을 관찰 할 수 있었는데 이는 DAT와 비교 할 때 약 50배, DAT-OH 와 비교 할 때 약 2배 이상의 제거 지속 효율을 보였다. 그러나  $Cd^{2+}$ 의 경우 10pore 내외에서 파과점 을 보이는 등 DAT 경우 와 같은 경향을 보였다. 세 실험 모두 중금속 제거율이 초기에 빠르게 상승하다가 약 50%의 제거율을 보이는 시점을 지나 면서 소모점(Co/C=0.98)에 이를 때 까지 완만하게 증가하는 현상이 관찰 되었는데 이는 페타이어의 많은 표면 흡착 자리가 이미 포화되었음에도 불구하고 유입되는 중금속 이온이 페타이어 내부의 비활성 구역으로 지속적으로 확산 되면서 조금씩 유출수로부터 제거 되고 있음을 의미 한다.

연속 실험 결과로부터 흡착지속능은 DAT-COO<sup>-</sup>>DAT-OH>DAT 순으로 나타 났으며, 이는 제거량 또한 같은 순으로 낮아 짐을 의미 한다. 또한 흡착선호도를 보면  $Pb^{2+}$ > $Cu^{2+}$ > $Cd^{2+}$ 의 순으로 모든 실험에서 같은 결과를 얻었으며 이는 Batch Test 와 같은 이유라 할 수 있다. 특히  $Cd^{2+}$ 의 제거에 관해서는 DAT-OH가 다른 흡착제에 비교해 높음을 알 수 있었지만, 그 제거 효율은 낮은 것으로 보인다.

DAT 충전 칼럼을 사용한 연속 흐름 실험을 통해 얻은 결과는 Thomas에 의해 제안된 동역학 모델(Thomas model)을 사용 하여 해석하였고 그 결과를 Table 4.5 에 나타 내었다. 또한 Tomas Plot은 Fig. 4.29. ~ Fig 4.31.에서 확인 할 수 가 있다. Thomas model은 생흡착(Biomass) 칼럼을 통한 연속흐름에서의 중금속 흡착 제거 특성 평가에 널리 적용되고 있으며 이온교환 칼럼의 설계에 도 사용되고 있다. 흔히 사용되는 Thomas식은 원래의 모델 식을 선형화 하여 표시한 것으로 다음과 같이 표현되며, 칼럼 실험을 통해 얻은 유출수의 농도-시간 단면도로부터 흡착제의 최대 흡착용량과 흡착속도상수를 산출 할 수 있다<sup>[30]</sup>.

$$\text{Thomas model} \\ \ln\left(\frac{C_o}{C_e}\right) = \frac{kq_o M}{Q} - \frac{kC_o V}{Q}$$

여기서  $C_e$ 는 유출수의 농도(mg/l)이며,  $C_o$ 는 유입수의 농도(mg/l),  $k$ 는 Thomas 속도 상수(ml/min · mg),  $q_o$ 는 흡착제 단위 질량 당 흡착된 최대 흡착질의 량(mg/g),  $M$ 은 흡착제의 량(g),  $V$ 는 처리수량(ml),  $Q$ 는 유속(ml/min)이다.

Tomas Plot 로부터 최대 흡착량( $q_o$ )과 속도 상수( $k$ )를 산출 하였으며 그 결과를 보면 DAT의 경우  $Pb^{2+}$ (56.8)> $Cu^{2+}$ (26.8)> $Cd^{2+}$ (25.2)순으로 보였으며, DAT-OH 일때  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  각각의 흡착량은 100.3mg/g, 160.3mg/g, 63.7mg/g 있었으며, DAT-COO<sup>-</sup> 인 경우에는  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  순으로 232.7mg/g, 182.9mg/g, 53.99mg/g 로 나타났다. 특히  $Cu^{2+}$ 의 경우 DAT-COO<sup>-</sup>에서 다른 금속 이온에 비해 상대적으로 높게 나타 났다. 또한 연속 흐름 조건 하에서 얻어진 페타이어의 최대 중금속 흡착량(mg/g)은 회분식 실험 결과에서 보다 높은 값을 보였다. 이는 연속흐름방식에서는 용액 내 용질과 흡착된 용질의 농도 구배를 극대화함으로써 흡착제의 흡착능력을 최대한 활용할 수 있기 때문이며, 회분식 에 비해 연속 흐름 방식에서 약 1.5배 정도의 높은 중금속 제거 효율을 얻을 수 있음을 제시한다. 또한 본 연구를 통하여 토출된 전처리된 페타이어의 중금속 흡착능 실험결과를 문헌에 제시된 타 흡착제의 칼럼 실험결과와 비교 하여 Table 4.에 제시 하였다. 한편 Tomas 속도 상수( $k$ , ml/mg · min)의 경우, 최대 흡착량( $q_o$ ) 간 높을 수록 전반적으로 낮은 값을 나타 내었는데, 이는 흡착량과 속도 상수는 반비

레의 관계를 가진다는 Thomas model에 의한 흡착 결과의 일반적인 해석결과와 일치 하는 것으로 볼 수 있었으며,  $Pb^{2+}$   $2.9 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-4}$ ,  $Cu^{2+}$   $3.8 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-4}$  이었으나  $Cd^{2+}$ 인 경우  $3.1 \times 10^{-3}$  으로 가장 높은 것으로 나타 났다.

결과적으로 중금속에 대한 DAT-Functional group 흡착제의 중금속 제거능은  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$  순으로 결정 지을 수 있으며, 그 이유로 수화 이온의 반경의 크기에 따른 이유 이외에 배위화학(Coordination chemistry)에서의 Hard-soft, Acid-base 개념(Irving-Williams series : Hard acid는 Hard base와 , Soft acid는 Soft base 와 높은 착화합 친화도를 가진 다는 이론 을 바탕)에 의한 상대적 친화력 차이로 설명할 수 가 있다<sup>[31-32]</sup>. 앞서 연구한 FT-IR의 결과로 얻어진 중금속 제거에 주요 메카니즘 으로 밝혀진 Functional group 은 Hard base로 분류 되 며 Hard acid에 가까운  $Pb^{2+}$ 과  $Cu^{2+}$  반응성이 Soft acid 에 가까운  $Cd^{2+}$ 에 비하여 높은 친화력을 가지기 때문이 라 해석 할 수 있다. 이러한 사실은 벤조산( $\Phi$ -COOH)과 중금속이온과의 안정도 상수(log K at 25°C, 이온강도 =0.1M)값의 비교를 통하여도 확인할 수가 있었다.(e.g, log K = $Pb^{2+}$ (2.0),  $Cu^{2+}$ (1.6),  $Cd^{2+}$ (1.4))

Table 4.5 Thomas model parameters for removal of metal ions on DAT, DAT-OH<sup>-</sup>, and DAT-COO<sup>-</sup>

	Heavy metal	K	$q_0$
		(ml/mg·min)	(mg/g)
DAT	$Cu^{2+}$	$6 \times 10^{-4}$	26.8
	$Pb^{2+}$	$4.5 \times 10^{-4}$	56.8
	$Cd^{2+}$	$2.3 \times 10^{-3}$	25.2
DAT-OH <sup>-</sup>	$Cu^{2+}$	$3.8 \times 10^{-4}$	100.3
	$Pb^{2+}$	$2.9 \times 10^{-4}$	160.3
	$Cd^{2+}$	$1.4 \times 10^{-3}$	63.7
DAT-COO <sup>-</sup>	$Cu^{2+}$	$1.4 \times 10^{-4}$	232.7
	$Pb^{2+}$	$1.4 \times 10^{-4}$	182.9
	$Cd^{2+}$	$3.1 \times 10^{-3}$	53.9

Table 4.6 Comparison of adsorbent capacity of DAT and DAT-treatment with other adsorbents

Adsorbent	Adsorbent capacity (mg/g)			Reference
	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Cd^{2+}$	
DAT-OH <sup>-</sup>	160.3	100.3	63.7	This study
DAT-COO <sup>-</sup>	182.9	232.7	53.99	This study
P-Humin	138.8	44.7	41.6	[33]
Peat	3.6	2.9	10.1	[34]
Reed	85.9	49.5	51.2	[35]
Seaweed	280	-	67	[36]
Bentonite	-	-	20	[37]
Saw dust	-	17.9	-	[38]
Cotton boll	-	22.8	-	[39]
Zeolite Coal fly ash	140.2	100.8	120.1	[12]
Waste slurry	55.7	80.97	-	[40]
Lemma minor	-	69	83	[69]
Caulerpa lentillifera	104.4	168.7	8.8	[70]
PAC, GAC	-	441.8	66.02	[73,74]

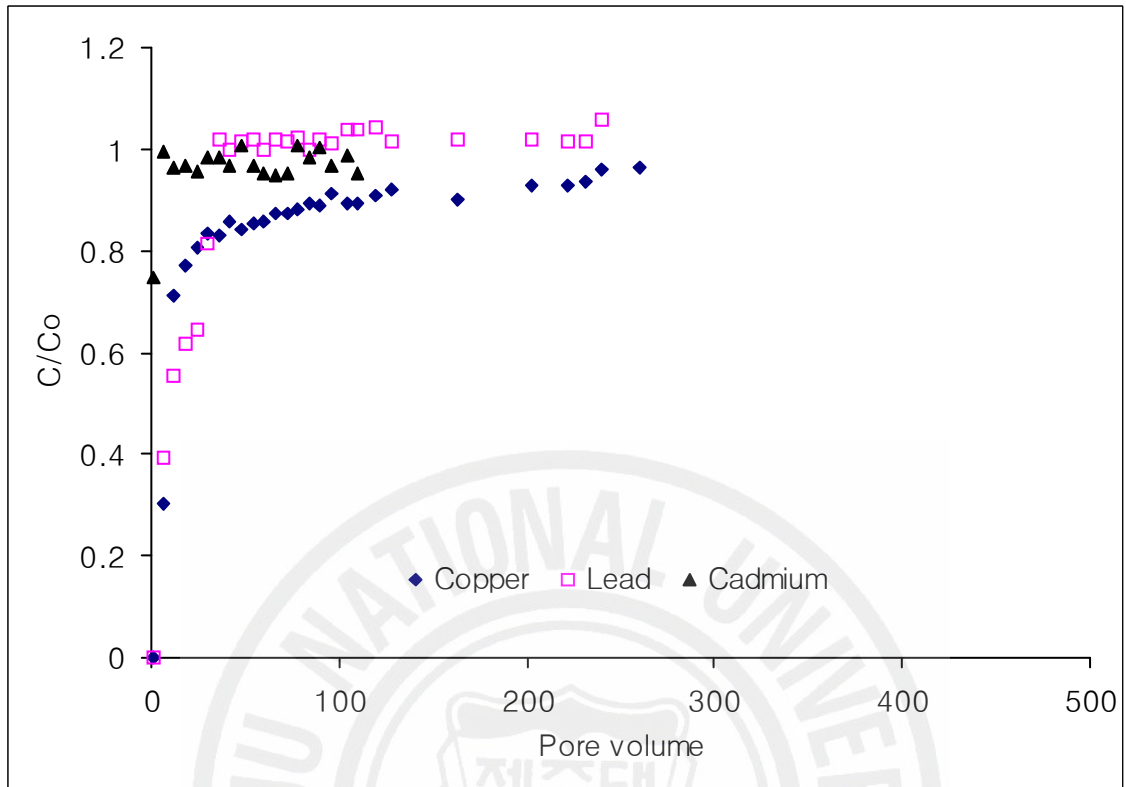


Fig. 4.26. Breakthrough curve for metal ions on DAT at pH 4.

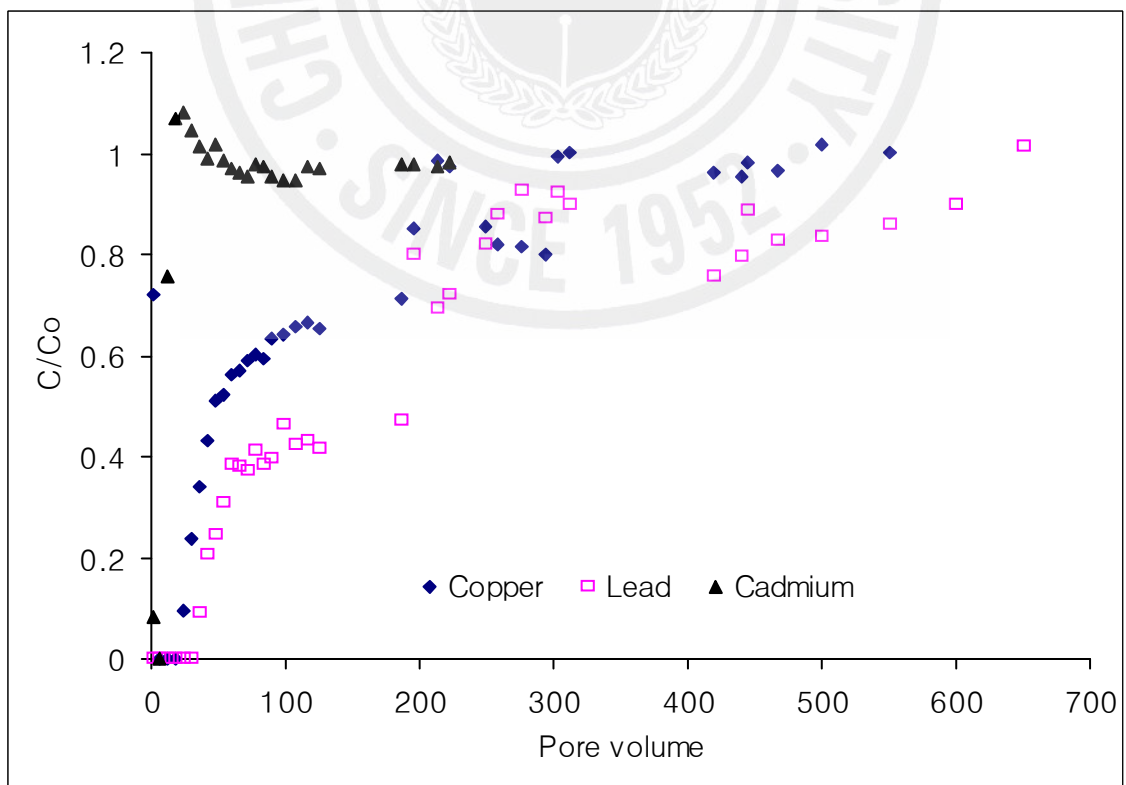


Fig.4.27. Breakthrough curve for metal ions on DAT-OH<sup>-</sup> at pH 4.

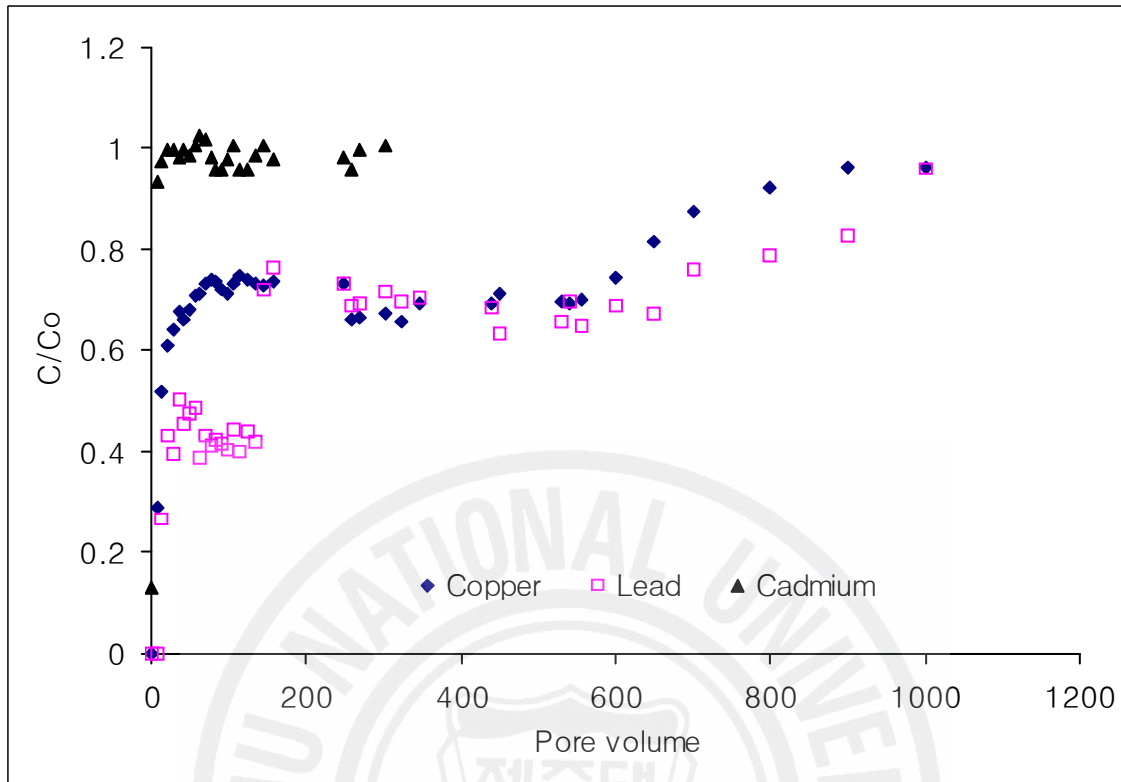


Fig. 4.28. Breakthrough curve for metal ions on DAT-COO<sup>-</sup> at pH 4.

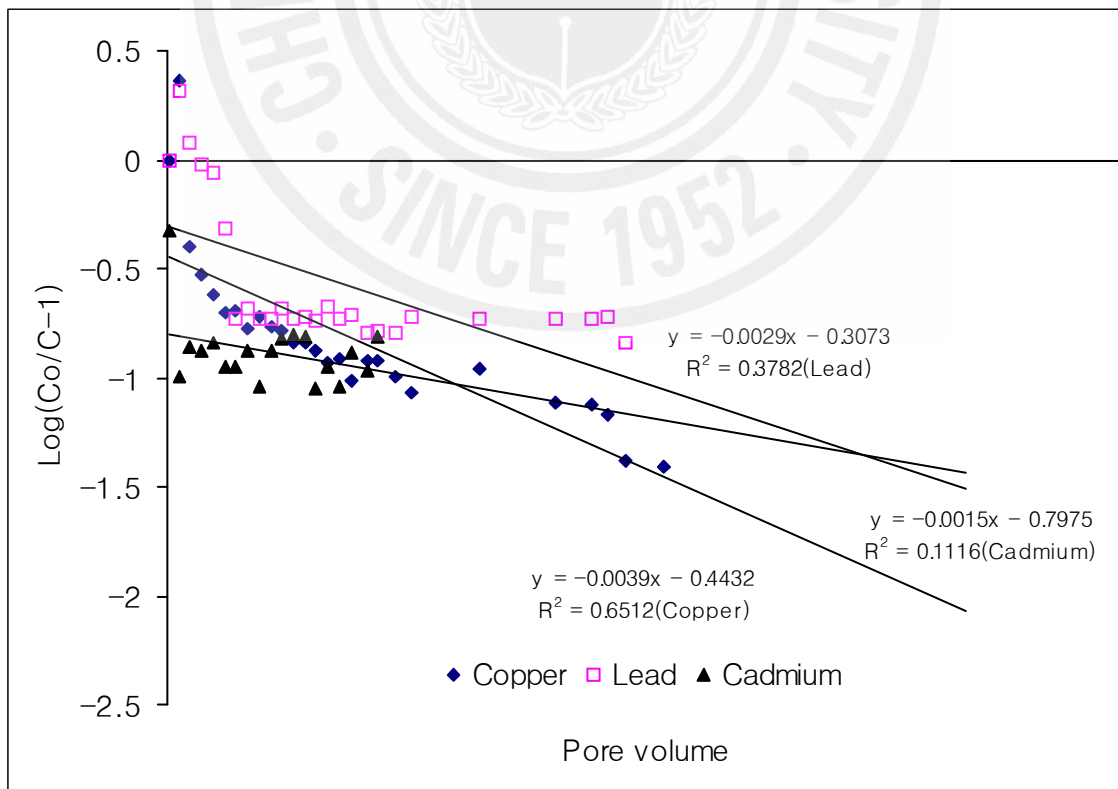


Fig. 4.29. Thomas model plots for the adsorption of metal ions on DAT.

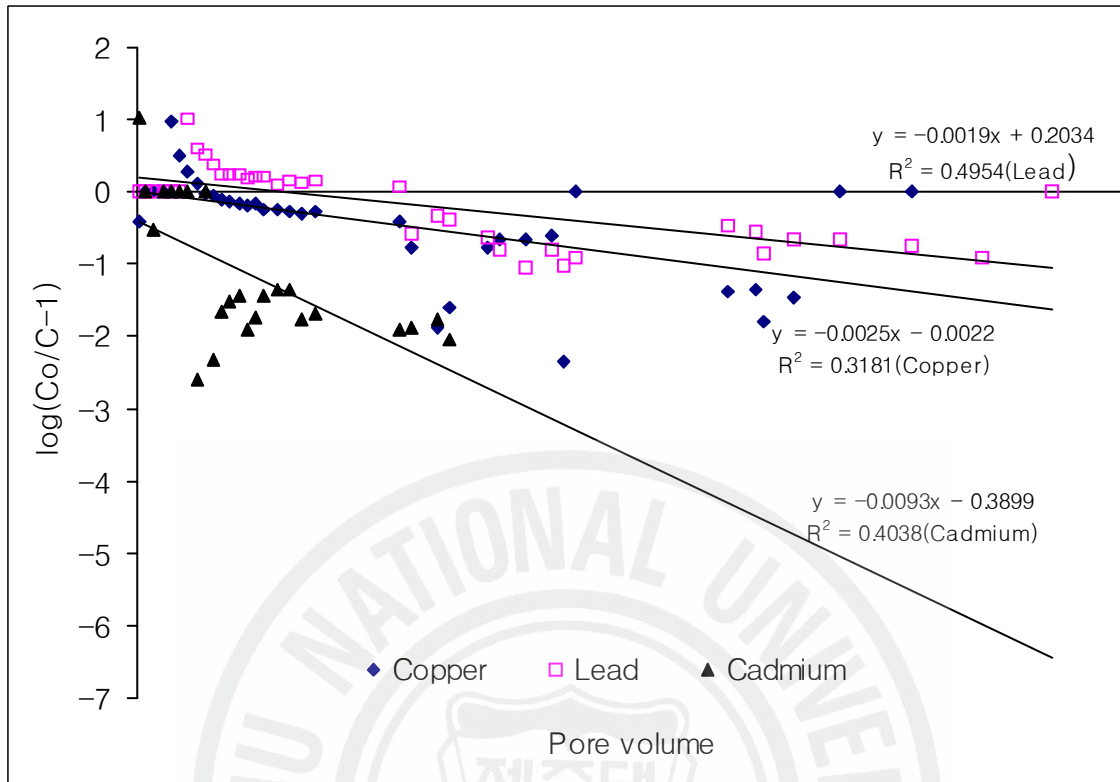


Fig. 4.30. Thomas model plots for the adsorption of metal ions on DAT-OH.

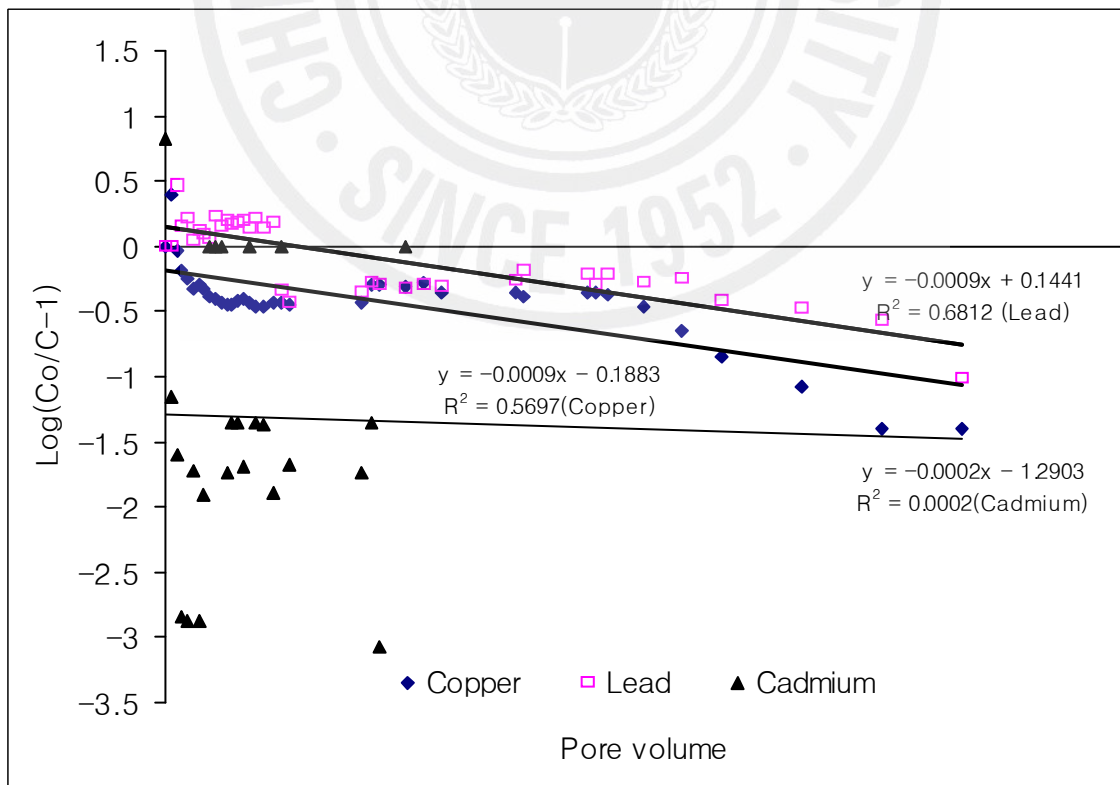


Fig. 4.31. Thomas model plots for the adsorption of metal ions on DAT-COO<sup>-</sup>.

#### 4.7 탈착실험(Desorption Test)

탈착 실험은 중금속제거 공정 완료후 흡착제의 매립시 발생할 수 있는 환경유해성을 알아 보기 위하여 실시 하였으며 그 결과는 Fig. 4.32와 같다. DAT- Functional group 의 경우 에는  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  모두  $800\mu\text{g}/\ell$  이하로 나타났으며, DAT의 경우에는 각각  $1581\mu\text{g}/\ell$ ,  $1684\mu\text{g}/\ell$ ,  $1052\mu\text{g}/\ell$  순으로 매우 낮은 탈착률을 나타냈다. 이 결과로 흡착된 물질이 재 탈착 이 되어 지정폐기물로의 처리 및 또 다른 환경문제를 발생 시키지 않을 것으로 예상된다.

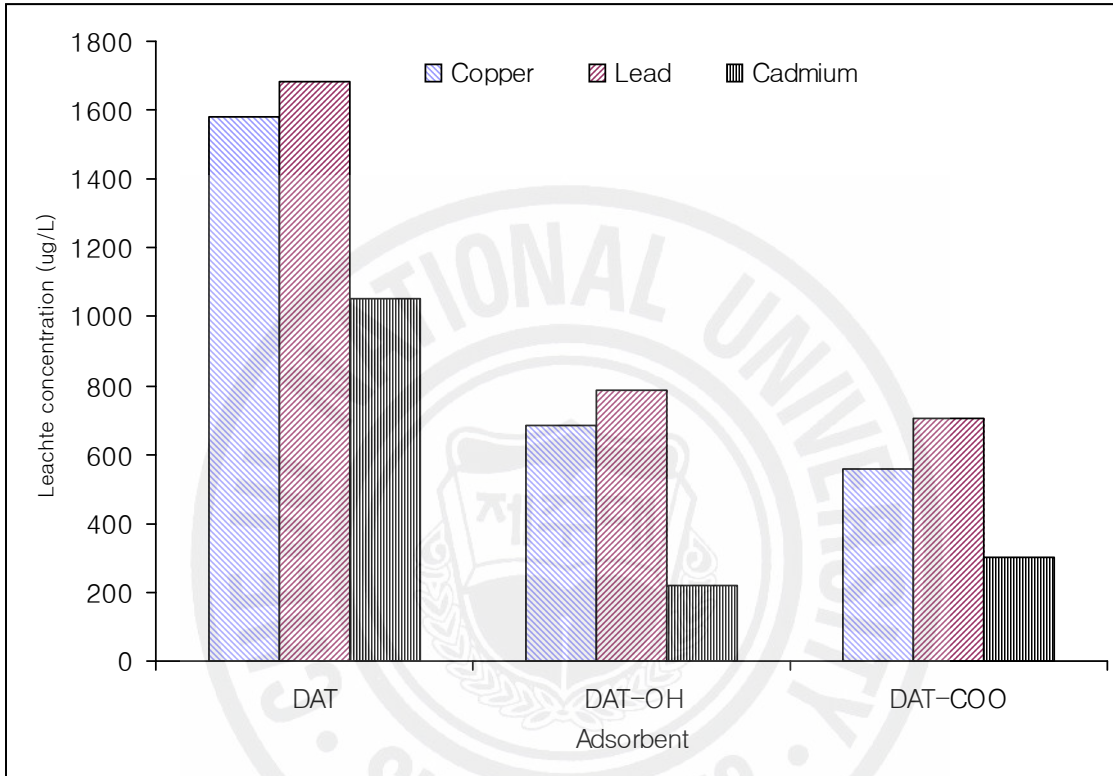


Fig. 4.32. Leachate concentration of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  after removal experiment.

## V. 결론

Functional group을 이용 표면개질변화 시킨 흡착능기를 함유한 페타이어분말의 환경성검토와 삼성분 혼합중금속( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) 제거 실험 결과는 다음과 같다.

- 1) 본 실험에서 사용된 일반페타이어와 Functional group 으로 화학적 개질 변화 시킨 페타이어 모두 지정폐기물 기준 이하였으며, 용출특성은  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{F} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cr}$  순으로 용출되는 용출 경향을 보였다.
- 2) Functional group을 이용, 중금속 제거시 FT-IR 분석 결과 Functional group의 변화 특성은 표면착물화반응(Complexation reaction)으로 설명할 수 있으며, 결과적으로 페타이어 표면에 음의 하전이 띄게 되며 양의 하전을 가진 금속이온과 쉽게 결합하여 킬레이트 착화합물을 형성하여 제거된다고 판단된다.
- 3) Kinetics 실험 결과 중금속 종류에 따른 흡착능을 비교하면,  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$  순으로 각 실험 결과마다 대체로 일치하는 경향을 보였으며 흡착평형은 초기 5분 이내에 흡착평형 농도에 도달했다. 이는 DAT-Functional group의 중금속 이온에 대한 강한 인력으로 인해 페타이어 표면에 빠르게 확산되었기 때문이라 판단되며, 모든 금속이온의 제거율은 pH가 증가할수록 점차 증가하는 경향을 보였으며, pH 8 이상에선 약 80% 이상의 제거효율을 보였다. 이러한 실험결과를 바탕으로 기존의 페타이어의 제거효율과 비교해서 약 15~20배 가량 그 제거효율이 높아진 것을 확인할 수 있었다.
- 4) Isotherm 실험 결과는 Langmuir model에 잘 부합되는 경향을 보였으며 이때의 흡착량은 DAT의 경우에  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  각각 8.08mg/g, 10.55mg/g, 2.79mg/g으로 나타났으며, DAT-OH<sup>-</sup>에선  $\text{Cu}^{2+}$  140.84mg/g,  $\text{Pb}^{2+}$  161.22mg/g,  $\text{Cd}^{2+}$  11.92mg/g, DAT-COO<sup>-</sup>의 경우  $\text{Cu}^{2+}$  61.34mg/g,  $\text{Pb}^{2+}$  100.8mg/g,  $\text{Cd}^{2+}$  11.92mg/g으로 각각 관찰되었다. 이는 기존의 타 흡착제 연구인 Bentonite, Zeolite, Waste slurry, Reed의 중금속 흡착량인 20mg/g ~ 140mg/g에 비교 시 상당한 흡착능을 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- 5) Column Test를 통한 각 중금속 이온의 과과 곡선(Breakthrough curves)은 DAT의 경우 약 5pore 만에 과과 점을 나타내었고, DAT-OH<sup>-</sup>의 경우 400~600pore, DAT-COO<sup>-</sup>는 700~1000pore로 관찰되었다. 이는 각 흡착능 지속성에 큰 차이가 있음을 알 수 있었으며, 흡착지속능은 DAT-COO<sup>-</sup> > DAT-OH<sup>-</sup> > DAT 순으로 나타났다. 이는 제거량 또한 같은 순으로 낮아짐을 의미한다.
- 6) Column Test의 결과를 Tomas Plot에 적용하여 최대 흡착량을 산출한 결과  $\text{Pb}^{2+}$  160~230mg/g,  $\text{Cu}^{2+}$  100~180mg/g,  $\text{Cd}^{2+}$  50~60mg/g로 나타났으며, 최대흡착량을 근거로 현재 주로 쓰이는 활성탄의 중금속 흡착률 60~400mg/g에 비해 성능면에서 떨어지지 않으며, 또한 가격경쟁면에서나 활용의 편이성 면에서 Functional group을 활용한 페타이어 분말이 활성탄의 대체제로서 가능할 것으로 판단된다.



## VI. 참고 문헌

1. 대한타이어공업협회지 2006년 1호
2. 김좌관, 수질오염개론, 70~74, 동화기술, 2003
3. 박중운, 물리·화학적 수처리 원리와 응용, 257~273, 지샘, 1998
4. 한국자원재생공사, 폐기물 재활용 통계, 폐타이어 발생 및 재활용 현황 2005
5. 정연규, 민달기, 오현제, 폐타이어에 의한 공장폐수 내의 중금속 제거에 관한 연구, 대한토양학회논문집, 제6권, 제 4호, 1986
6. Mohammad H. Entezari, Narjes Ghows, Mahmood Chamsaz, Ultrasound facilitates and improves removal of Cd(II) from aqueous solution by the discarded tire rubber, Journal of Hazardous Materials, 2005
7. Nadhem K.Hamadi, Sri Swaminathan, Xiao dong chen, Adsorption of Paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires, Journal of Hazardous Materials, B112, 113~141, 2004
8. Xiaoguang Meng, Zeai Hua, Dimitris Dermatas, Wei Wang, Hsiu Yu Kuo, Immobilization of mercury(II) in contaminated soil with used tire rubber, Journal of Hazardous Materials 57, 231~241, 1998
9. 윤경환, 도현승, 폐타이어에 의한 Cu(II)의 흡착 특성, 청주대학교 산업과학연구 Vol.14, 1996
10. 박종웅, 송주형, 폐타이어로 성형제조 된 부정형 과립담체에 부착된 미생물의 측정방법, 상하수도학회지 제17권 제2호, 255~260, 2003
11. 박주량, 이수구, 폐타이어 재활용을 위한 복합체에 대한 연구, 환경관리학회지, 제9권 제4호, 367~374, 2003
12. K.S.hui, C.Y.H. Chao, S.C.Kot, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, Journal of Hazardous Material B127, 89~101, 2005
13. 정준영, 장윤영, 양재규, Iron-Coated Sand를 이용한 중금속 이온의 흡착제거에 관한 연구, 한국물환경학회, 2004
14. Selim, H.M, Sparks, D.L, Heavy Metals release in Solis, Lewis Publisher, urnal of Hazardous Material, 149~163, 2001
15. Blanchard, G.Maunaye, M. and martin, Removal of heavy Metals from Watersby Means of Natural Zeolites, Wat. Res 28 ,1501, 1984
16. Bounheng SOUTHICHAK, Utilization of Reed Biomass as a Biosorbent and its removal Characteristic for Copper(II),Cadmium(II),Nickel(II) and Zinc(II) from aqueous solution, 東北大土木工
17. 이민규, 서근학, 제주송이를 이용한 중금속 흡착에 관한 연구, 한국환경과학회지, 제5권 제2호, 195~201, 1996
18. 심영숙, 이우근, 소각비산재를 이용한 흡착제 제조 및 중금속 흡착특성, 한국폐기물학회지, 제19권 제1호, 115~121, 2002
19. Heechan Cho, Dalyoung Oh, Kwanho Kim, A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash, Journal of Hazardous Materia B127, 187~195, 2005
20. Choong Jeon, Jae Yeon Park, Young Je Yoo, Characteristics of metal removal using carboxylated alginic acid, Water Research 36, 1814~1824, 2002

21. Hiroyasunagase, Duangrat inthorn, Alko Oda, Jun nishimura, Improvement of Selective Removal of Heavy Metals in Cyanobacteria by NaOH Treatment, *Journal of Bioscience and Bioengineering* Vol.99, No 4, 372~377, 2005
22. 성은, 김동수, 미역을 생물흡착제로 이용한 카드뮴 흡착 특성에 관한 연구, *대한환경공학회지*, 제23권 제12호, 2065~2075, 2001
23. 이민규, 서정호, 감상규, 이동환, 오영희, 해양 갈조류를 생물흡착제로 이용한 납 흡착 특성 연구, *한국환경과학회지*, 제6권 제5호, 531~539, 1997
24. Nadhem K.Hamadi, Xiao dong chen , Mohammed M.Farid, Max G.O.Lu, Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, *Chemical Engineering Journal* 84, 95~105, 2001
25. A.Ucer, A. Uyanik, S.F. Aygun, Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon, *Separation and Purification Technology* 47, 113~118, 2006
26. 박수진, 심규홍, 김학용, 킬레이트 관능기가 도입된 활성탄소섬유의 중금속 흡착, *한국섬유공학회지*, 제42권 제2호, 2005
27. Choong Jeon, Young Je Yoo, Wolfgang H. Hoell, Environmental effects and desorption characteristics on heavy metal removal using carboxylated alginic acid, *Bioresource Technology* 96, 15~19, 2005
28. Miklas Scholz, Jing Xu, Comparison of constructed reed beds with different filter media and macrophytes treating urban stream water contaminated with lead and copper, *Ecological Engineering* 18, 385~390, 2002
29. Gijs Du Laing, Filip M.G.Tack, Marc G. Verloo, Performance of selected destruction methods for the determination of heavy metals in reed plants(*Phragmites australis*), *analytica Chica* 492, 191~198, 2003
30. Thomas, H.G., *Chromatography : a problem in kinetics*, acad. sci., 49, 161~182, 1948
31. 이창훈, 신현상, 피트모스에서 추출한 휴민과 수용액 중 Cu(II), Cd(II), Pb(II)의 흡착에 대한 연구, *대한환경공학회지*, 제26권 제10호, 1079~1085, 2004
32. S.R. Shukla, Roshan S. Pai, Amit D.Shendarkar, Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres, *Separation and Purification Technology* 47, 141~147, 2006
33. 신현상, 이창훈, 이요상, 강기훈, Peat-Humin 충전 칼럼을 이용한 수용액 중의 중금속 제거, *대한환경공학회지*, 제27권 제5호, 535~541, 2005
34. 이성백, 김환기, 이영동, 카드뮴의 흡착에 대한 Humic Acid의 영향, *대한환경공학회지*, 제20권 제7호, 937~943, 1998
35. D.Nilsson, B.Svennerstedt, C.Wretfors, Adsorption Equilibrium Moisture Contents of Flax Straw, Hemp Stalks and Reed Canary Grass, *Biosystems Engineering* 91(1), 35~43, 2005
36. Yoshihiro suzuki, Takuji kametani, Toshiroh Maruyama, Removal of heavy metals from aqueous solution by nonliving *Ulva* seaweed as biosorbent, *Watwer Research* 39, 1083~1808, 2005
37. A.Safa Ozcan and Adnan Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 276, 39~46, 2004
38. F.Rozada, M.Otero, J.B.Parra, A.Moran, A.I.Garcia, Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres Characterization and utilization for the removal of pollutants from water, *Chemical Engineering Journal* 114, 161~169, 2005

39. H.Duygu Ozsoy, Halil Kumbur, Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll, Journal of Hazardous Material, 2006
40. E. Manchon-Vizuet, A.macias-Garcia, A. Nadal Gisbert, C.Fernandez-Gonzalez, V.Gomez-Serrano, Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of tyre wastes, Journal of Hazardous Material B119, 231~238, 2005
41. Mei Li, Xiu-lin, De-liang Cui, Hong-yan Xu, Min-hua Jiang, Preparation of ZnO bulk porous nanosolids of different pore diameters by novel solvothermal hot press(STHP) method, Materials Research Bulletin, 3260,2006
42. 임 평, Zeolite를 이용한 폐수중의 중금속이온의 흡착, 한국물환경학회지, 제15권 제3호 438~446, 1999
43. 이순홍, 박종철 Chitosan을 이용한 개질 활성탄의 중금속 흡착에 관한 연구, 한국물환경학회지, 제19권 제4호 385~392 2003
44. 이창한, 안갑환, 폐슬러지를 이용한 흡착·부상 공정에 의한 중금속 제거, 한국환경과학회지 제14권 제7호, 691~697, 2005
45. 박광하, 균영두, 정영진, 장은경, 아크리아미드 고정 구멍갈과래에 의한 중금속 Cd(II), Pb(II) 이온의 흡착특성, 한국공업화학, 제15권 제1호 106~112, 2004
46. 권용삼, 이기호, 박준범, 굴과각과 플라이애쉬에 대한 중금속의 흡착특성, 한국폐기물학회지, 제20권 제4호, 337~345, 2003
47. 도진환, 국내산 제올라이트의 중금속 이온 흡착 특성, 한국광물학회지, 제16권 제3호, 201~213, 2003
48. 이태진, 권오열, 안수정, 페타이어의 흡착과 폐놀 미생물(Cryptococcus Terreus A)을 이용한 악취 유발물질의 제거, 대한환경공학회지, 제22권 제9호, 2000
49. 김달한, 손진연, 이성식, 활성탄에 의한 헤테로고리화합물의 흡착에 미치는 관능기의 영향, 화학공학학회지, 제33권 제6호, 669~674, 1995
50. 이학성, 갈색해조류에 의한 카드뮴의 흡착 및 탈착 특성, 한국환경과학회지, 제8권 제2호, 249~254, 1999
51. 유정근, 홍성창, 김인기, 고경민, 이서진, 석탄회의 중금속 흡착제어특성에 관한 연구, 대한환경공학회지, 제19권 제5호, 651~660, 1997
52. 이학성, 서정호, 이경래, 윤태경, 해조류를 증진한 고정층 칼럼에서 중금속이온의 연속적 흡착, 대한환경공학회지, 제25권 제7호, 832~837, 2003
53. 이향숙, 강주원, 양원호, 정문식, 커피찌꺼기를 이용한 흡착제 제조 및 수중 TCE 흡착제거에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 제24권 제2호, 20~31, 1998
54. 감상규, 김덕수, 이민규, 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 2가 중금속 이온 제거능의 비교·검토, 한국환경과학회지, 8(3), 399~409, 1999
55. 조영우, 제주 Scoria의 중금속 흡착특성, 제주대학교 석사학위 논문, 1999
56. 현성수, 제주 스킨아로부터 합성된 제올라이트를 이용한 폐수 중 중금속 제거에 관한연구, 제주대학교 석사학위 논문, 1999
57. 오달영, 석탄회를 이용한 폐수내 중금속 제거특성 연구, 서울대학교 석사학위 논문, 2002

58. 김영민, 소각비산재의 흡착제 제조 및 중금속 흡착특성, 강원대학교 석사학위 논문, 2002
59. 박준규, 중금속 흡착제로 유연탄 비산회의 재활용, 충북대학교 석사학위 논문, 2003
60. 류희근, 다양한 점토를 이용한 폐수중 중금속 흡착에 관한 연구, 2004
61. 전별렬, 임성진, 이재복, 분쇄 페타이어를 이용한 크롬의 흡착에 관한 연구, *Journal of Env.Sci and Tech, Res Vol 6, No1, 23~32, 1996*
62. Nuria Fiol, Isabel Villaescusa, Maria Martinez, Nuria Miralles, Jordi Poch, Joan Serarols, Sorption of Pb (II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification Technology, 2006*
63. C.Namasivayam, D.Kavitha, IR, XRD and SEM Studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coriander pith carbon from aqueous phase, *Microchemical Journal 82, 43~48, 2006*
64. Ben McCool, Lawrence Murphy, Carl P. Tripp, A simple FTIR technique for estimating the surface area of silica powders and films, *Journal of Colloid and Interface Science 295, 294~298, 2006*
65. F.Rozada, M.Otero, J.B.Parra, A.Moran, A.I.Garcia, Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres Characterization and utilization for the removal of pollutants from water, *Chemical Engineering Journal 114, 161~169, 2005*
66. Sheng-Cong Liufu, Han-Ning Xiao, Yu-Ping Li, Adsorption of MA-Na copolymer at the ZnO-aqueous solution interface, *Materials Chemistry and Physics 95, 117~121, 2006*
67. Ramazan CosKum, Cengiz Soykan, Mehmet Sacak, Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly(ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide giber, *Reactive & Functional Polymers, 2005*
68. Nan Li, Renbi Bai, Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms, *Separation and Purification Technology 42, 237~247, 2005*
69. Sasdet Saygideger, Osman Gulnaz, Erman Salih Istifli, Nebil Yucel, Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) ions by Lemna Minor, *Journal of Hazardous Materials B126, 96-104, 2005*
70. Prasert Pavasant, Ronbanchob Apiratikul, Vimonrat Sungkhum, Prateep Suthiparinyanont, Suraphong Wattanachira, Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technology, 2005*
71. Guven Ozdemir, Nur Ceyhan, Tansel Ozturk, Feyza Akirmak, Tamer Cosar, Biosorption of chromium(VI), Cadmium(II) and Copper(II) by *Pantoea sp.* TEM18, *Chemical Engineering Journal 102, 249~253, 2004*
72. Yue Zhang, Charles Banks, A comparison of the properties of polyurethane immobilised *Daphnium* moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns, *Water Research 40, 788~798, 2006*
73. "Activated Carbon" , *Jour. of AWWA, Vol. 73(8), 391, 1981*
74. Thiem, L., Badorek, D., and O'connor, J.T., Removal of Mercury from Drinking Water using Activated Carbon, *Jour. of AWWA, 447~451, 1976*