

碩士學位論文

제주 Scoria의 중금속 흡착특성

指導教授 甘 相 奎



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

趙榮佑

1999. 6

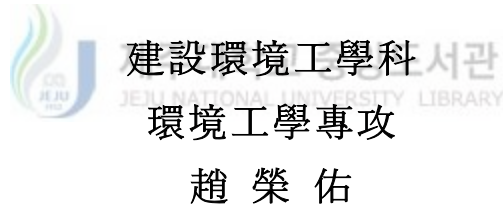
제주 Scoria의 중금속 흡착특성

指導教授 甘 相 奎

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

1999년 6월

濟州大學校 産業大學院



趙 榮 佑의 工學 碩士學位論文을 認准함.

1999년 6월

委員長 이 기 호 ㉠

委 員 이 용 두 ㉠

委 員 감 상 규 ㉠

목 차

Summary	1
I. 서 론	3
1. 연구배경	3
2. 연구목적	5
II. 재료 및 방법	6
1. 실험재료	6
2. 실험방법	7
III. 결과 및 고찰	9
1. Scoria의 물리화학적 특성	9
2. 중금속 이온의 흡착 특성	11
가. Scoria의 종류에 따른 중금속 흡착 특성	11
나. 초기 중금속 농도 변화에 따른 흡착 특성	12
다. Scoria의 입자 크기에 따른 중금속 흡착 특성	19
라. Scoria의 양에 따른 중금속 흡착 특성	19
마. pH에 따른 중금속 흡착 특성	22
바. 혼합 중금속 용액에서 중금속 흡착 특성	23
3. 중금속 흡착 파라미터의 산출	27
가. 흡착 등온식	27
나. 흡착속도	43
다. 유효확산계수	51
IV. 결 론	60
V. 참고 문헌	62

List of Tables

Table 1. The sampling regions and colors of Cheju scorias	6
Table 2. Analytical condition of XRD	7
Table 3. Chemical compositions of Cheju scorias	11
Table 4. Surface area and CEC of Cheju scorias	11
Table 5. The radii, hydration radii and hydration energies of ions	19
Table 6. Comparison of heavy metal uptakes by scoria A in the single and mixed solutions for divalent ions	26
Table 7. Comparison of heavy metal uptakes by scoria A in the single and mixed solutions for all heavy metal ions used in this study	27
Table 8. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the adsorption of copper ion by scoria A, B, C, D and E at pH 4, 5 and nonadjusted pH	33
Table 9. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the adsorption of heavy metal ions by scoria A	38
Table 10. Freundlich and Langmuir isotherm parameters with particle size for the adsorption of copper and lead ions by scoria A at nonadjusted pH	40
Table 11. Freundlich and Langmuir isotherm parameters with scoria weight for the adsorption of heavy metal ions by scoria A at nonadjusted pH	42
Table 12. Adsorption rate of copper ion for scoria A, B, C, D and E at pH 4, 5 and nonadjusted pH	45
Table 13. Adsorption rate of heavy metal ions for scoria A at nonadjusted pH	48
Table 14. Adsorption rate of copper and lead ions with particle size for scoria A at nonadjusted pH	50
Table 15. Effective diffusion coefficient as function of initial solution concentration of copper ion with the scoria species at nonadjusted pH	56
Table 16. Effective diffusion coefficient as function of initial solution concentration of each heavy metal ion for scoria A at nonadjusted pH	57

List of Figures

Fig. 1. XRD patterns of Cheju scorias used in this study (Pl, Plagioclase ; Py, Pyroxene ; H, Hematite).	10
Fig. 2. Concentration profiles with initial solution concentration for the adsorption of copper ion by scoria A at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c) (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).	13
Fig. 3. Comparison of copper ion uptake with scoria species at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c)(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh ; copper ion concentration : 0.4 mmol/L).	14
Fig. 4. Concentration profiles with initial solution concentration for the adsorption of heavy metal ions by scori A at nonadjusted pH (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).	15
Fig. 5. Effect of initial solution concentration on the adsorption of copper ion by scoria A at nonadjusted pH(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).	18
Fig. 6. Comparison of heavy metal uptakes by scoria A at nonadjusted pH(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh ; heavy metal concentration : 0.6mmol/L).	18
Fig. 7. Concentration profiles with particle size for the adsorption of copper and lead ions by scoria A at nonadjusted pH(scoria weight : 5.0g/500mL).	20
Fig. 8. Effect of particle size on uptakes of copper and lead ions by scoria A at nonadjusted pH(scoria weight : 5.0g/500mL ; initial heavy metal concentration : 0.4 mmol/L).	21
Fig. 9. Effect of scoria weight on the uptakes of heavy metal ions by scoria A(particle size : 200/+ mesh ; copper ion concentration : 0.6 mmol/L).	24

Fig. 10. Effect of pH on the uptakes of heavy metal ions by scoria A (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh ; initial heavy metal concentration : 0.4 mmol/L).	25
Fig. 11. Copper ion adsorption isotherms for scoria A, B, C, D and E at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c)(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh)	30
Fig. 12. Freundlich adsorption isotherms of copper ion for scoria A, B, C, D and E at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c)(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh)	31
Fig. 13. Langmuir adsorption isotherms of copper ion for scoria A, B, C, D and E at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c)(particle weight : 5.0g/500mL ; scoria size : 200/+ mesh)	32
Fig. 14. Adsorption isotherms of cesium(a), copper(b), lead(c) and iron(d) ions at different pH values, and heavy metals ions at nonadjusted pH(e) for scoria A (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh)	35
Fig. 15. Freundlich adsorption isotherms of cesium(a), copper(b), lead(c) and iron(d) ions at different pH values, and heavy metals ions at nonadjusted pH(e) for scoria A(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh)	36
Fig. 16. Langmuir adsorption isotherms of cesium(a), copper(b), lead(c) and iron(d) ions at different pH values, and heavy metals ions at nonadjusted pH(e) for scoria A(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh)	37
Fig. 17. Adsorption isotherms of copper and lead ions with particle size for scoria A (scoria weight : 5.0g/500mL)	39
Fig. 18. Adsorption isotherms of cesium(a), copper(b), lead(c) and iron(d) with scoria weight for scoria A at nonadjusted pH (particle size : 200/+ mesh).	41

Fig. 19. Comparison of adsorption rate of copper ion among scoria A, B, C, D and E at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c)(scoria weight : 5.0g/500mL ; scoria size : 200/+ mesh).	44
Fig. 20. Comparison of adsorption rate of heavy metal ions for scoria A at nonadjusted pH (scoria weight : 5.0g/500mL ; scoria size : 200/+ mesh).	47
Fig. 21. Comparison of adsorption rate of copper(a) and lead(b) ions with particle size for scoria A at nonadjusted pH (scoria weight : 5.0g/500mL).	49
Fig. 22. Relationship of qt/q_e and $t^{1/2}$ with initial concentration of copper ion for scoria A(a), B(b), C(c), D(d) and E(e) at nonadjusted pH (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).	53
Fig. 23. Relationship of qt/q_e and $t^{1/2}$ with initial concentration of heavy metal ion for scoria A at nonadjusted pH(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).	54
Fig. 24. Dependence of initial concentration of copper ion on effective diffusion coefficient among scoria species at nonadjusted pH(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).	58
Fig. 25. Dependence of equilibrium concentration of copper ion on effective diffusion coefficient among scoria species at nonadjusted pH.	58
Fig. 26. Dependence of initial concentration of heavy metal ions on effective diffusion coefficient among heavy metal ions at nonadjusted pH (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).	59
Fig. 27. Dependence of equilibrium concentration of heavy metal ions on effective diffusion coefficient among heavy metal ions (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).	59

Adsorption Characteristics of Cheju Scoria for the Removal of Heavy Metals

Cho young woo

*Department of Construction and Environmental Engineering
Graduate School of Industry
Cheju National University
Supervised by Professor Sang-Kyu Kam*

Summary

This study was conducted to inquiry into the possibility of a scoria, which is found in large amounts in Cheju Island, as an adsorbent of heavy metal ions in an aspect of its efficient utilization. For this purpose, the scoria was sampled at five areas(Cheju-shi Bonggaedong(A), Pukcheju-gun Hanlim-eup Sangmyong-ri Mangoreum(B), Pukcheju-gun Hanlim-eup Keumag-ri(C), Namcheju-gun Andeog-myun Dongkwang-ri(D) and Pukcheju-gun Kujwa-eup Songdang-ri(E)), representatively, the adsorption characteristics of heavy metal ion with scoria species, heavy metal ion, particle size of a scoria, scoria weight and pH in the single solution and in the mixed solution was investigated, and the parameters related to its adsorption were obtained. The results obtained from this study were summarized as follows:

1. Heavy metal uptake by a scoria decreased in the following sequence among scoria species and it showed a high correlation with a cationic exchange capacity(CEC) and surface area, i.e., The scoria with a higher CEC and surface area, showed a higher heavy metal uptake : $A > E > D > B > C$

2. Heavy metal uptake by a scoria decreased in the following sequence among heavy metal ions and this result was 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 : $Pb^{2+} > Cu^{2+}$, $Cr^{3+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+}$, Cs^+

3. With decreasing particle size of a scoria, the uptake and adsorption rate of heavy metal ion increased.

4. With increasing scoria weight, heavy metal uptake decreased but its removal efficiency increased.

5. In the mixed solution, each heavy metal uptake by a scoria decreased than in the single solution but total heavy metal uptake increased, and especially, the uptakes of cesium and manganese showing a low uptake in the single solution, did not occur.

6. Each heavy metal uptake by a scoria in the mixed solution, showed the same trend in the single solution except for ferric ion, and the uptake of the latter was very high, which was considered due to the reaction of a precipitate formation of ferric hydroxide with increasing pH.

7. In the range of initial heavy metal concentration 0.1~1.0 mmol/L, each heavy metal uptake by a scoria was described by Freundlich or Langmuir equation except for ferric ion, but it followed the former better than the latter.

8. The adsorption rate of heavy metal ion by a scoria, showed the same trend as the uptake obtained among scoria species, heavy metal ions and particle sizes of a scoria, and was supposed depending on the diffusion rate into the pore of a scoria.

9. The effective diffusion coefficient showed a higher linearity with initial concentration and equilibrium concentration of heavy metal ions.

I. 서 론

1. 연구배경

최근 산업화, 도시화 및 인구증가 등으로 공장 폐수 및 생활 하수에 의한 수질오염 문제가 심각해지고 있어 이에 대한 시급한 대책이 요구되고 있다. 우리나라에서는 1960년대 초부터 수질오염 방지의 필요성이 제기되었으며, 최근에는 많은 연구자에 의해 날로 심각해져 가는 환경오염에 대한 효율적이고 경제적인 환경보전과 오염방지대책을 강구함과 아울러 처리 방법의 개선 및 개발을 위한 노력이 이루어지고 있다. 특히 중금속은 폐수 등에 미량으로 함유되어 있더라도 먹이연쇄를 통한 농축, 지속성 및 독성으로 인하여 생물체에 커다란 위해를 끼칠 수 있다(Volesky 등, 1993).

중금속을 제거 또는 회수하기 위한 합리적이고 효과적인 기술이 환경오염 방지와 부존자원의 재활용의 견지에서 철저히 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, 용매추출법, 흡착법 또는 이온교환수지법, 계면활성제를 이용한 부상법 등이 있으며, 모두 실용 가능한 방법들이나 이들 공정 대부분이 전처리가 필요하고 2차오염이 발생할 뿐만 아니라 용액중의 중금속 농도가 1~100 mg/L 정도로 낮게 있을 경우에는 비효율적이나 비용이 비싼 단점이 있다(Thomas, 1989; Mattuschka 와 Straube, 1993; Volesky 등, 1993).

생물학적 처리법으로는 최근 활성슬러지법 및 고정생물막법 등을 이용하여, Cu, Pb, Cr, Cd, Hg 등의 중금속 이온이 미생물에 미치는 영향에 관한 연구(Hogler, 1993; Chang 등, 1986)가 보고되고 있으나, 폐수 중의 중금속 농도가 특정 농도 이상인 경우에는 미생물에 독성을 일으켜 미생물의 활성이 저하되거나 사멸되어 실제적인 처리법으로 응용하기에는 여러 가지 문제점을 안고 있다.

응집침전법은 침전물을 완전히 침강시켜야 하므로 상당히 큰 침전지와 다량의 응집제가 필요하고 생성슬러지량이 현저하게 많아지며, 시간에 따라 폐수의 양이 달라지거나 농도 변화가 있을 경우에는 응집제의 투입량을 조절해야 하고 응집제에 따라 여러 종류의 가용성 착이온을 형성하는 경우가 있어 이를 완전히 제거하기가 어려운 문제점이 있다(Breck, 1974; Schreeder, 1977).

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 절실히 요구되고 있는 실정이다(Weber와 Morris, 1963; Murakami 등, 1981). 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 scoria는 화산이 폭발할 때 분출된 여러 물질 가운데 다공질의 화산암, 화산모래, 기타 화산회 등이 혼합되어 있어 이러한 요건을 충족시킬 수 있는 흡착제로 기대된다.

이에 따라 최근 무연탄, 활성탄, 규조토, 모래, 제올라이트 등 많은 매질을 이용한 폐수 처리에의 적용 여부에 관한 연구(Murakami 등, 1981), 동물 및 식물질 재료 즉, 생물질재료를 흡착제로 이용하여 수중에 함유되어 있는 중금속류를 제거하는 연구(Miyamoto 등, 1978; Randal 등, 1978; Larsen과 Schierup, 1981; Kimura 등, 1986; 정 등, 1993) 및 발효 산업으로 부터의 부산물이나 잉여슬러지 등의 폐 biomass를 이용하는 연구(안과 서, 1995) 등이 이루어지고 있다. 그 결과 처리 방법에 있어서도 상당히 개선되었고 동시에 새로운 조작과 공정의 개발이 실용화되었다. 그러나 scoria를 이용한 폐수 처리에 관한 연구로는 scoria가 용존성 부유물의 제거보다는 잔류성 부유물의 제거에 더 효과적이며, 연탄재를 매질로 사용한 경우 보다 제거 능력이 양호하다고 한 강 등(1990)의 연구 보고, 이 등(1992)에 의해 행해진 scoria를 여과 매질로 한 여과 속도에 관한 연구이외에는 거의 없는 실정이다. 또한 윤(1991)의 보고에 의하면 제주 scoria는 지역에 따라 화학적 조성에 차이가 있으며 주성분은 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 함량의

75%에 달하며, 유기불순물의 함량이 비교적 적게 나타나는 안정된 화학적 조성을 갖고 있으며, 화학적 조성의 차이에 따라 적갈색, 황갈색, 흑색, 암회색 등의 다양한 색깔을 띠며, 기공이 많아 높은 흡수율을 보인다고 하였다. 이러한 다양한 물리화학적 특성을 지니고 있는 제주 scoria를 중금속 흡착제로 개발할 경우 흡착능에 있어서 상당한 차이를 나타낼 것으로 사료된다.

2. 연구목적

본 연구에서는 화산지역이라는 제주도의 지형학적 특성 때문에 다량 산재해 있고 부존 천연자원의 활용이라는 측면에서 상당한 관심이 되고 있는 scoria의 다양한 물리화학적 특성을 고려하여 제주도의 대표적인 수개 지역에서 scoria를 채취하여 이들의 물리화학적 특성을 살펴보고, 이들 scoria를 사용하여 수종의 중금속에 대해 scoria의 종류에 따른 흡착특성, 중금속의 초기농도에 따른 흡착특성, scoria 입자의 크기 및 양에 따른 흡착특성, pH에 따른 흡착특성, 혼합 중금속 용액에서의 흡착특성 등과 얻어진 실험 데이터로부터 흡착등온식, 흡착속도, 유효확산계수 등을 체계적으로 검토함으로써 중금속 흡착제로서의 이용 가능성을 조사하고 그에 대한 기초자료 제공과 국내자원의 활용이라는 측면에서 시도하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에서 중금속 흡착제로 사용한 scoria는 제주도 전 지역에 산재하고 있고, 지역 및 색깔에 따라 물리화학적 특성이 다르므로 대표적으로 5개 지역에서 채취하였으며, 이들의 지역 및 색깔은 Table 1과 같다.

이 5종의 scoria를 탈이온 증류수로 수회 세척한 후 이것을 105°C에서 일정시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후 scoria의 입자 크기를 35/80, 100/170 및 200/+ mesh의 크기로 분류하여 사용하였고, 평균 입경은 각각 0.270, 0.109 및 0.018 mm 이었다.

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, CsNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 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.

Table 1. The sampling regions and colors of Cheju scorias

Symbol	Sampling region	Color
A	Cheju-shi Ponggae-dong	Dark gray
B	Pukcheju-gun Hanlim-eup Sangmyong-ri Mangoreum	Yellowish brown
C	Pukcheju-gun Hanlim-eup Keumag-ri	Reddish brown
D	Namcheju-gun Andeok-myun Dongkwang-ri	Reddish brown
E	Pukcheju-gun Kujwa-eup Songdang-ri	Reddish brown

2. 실험방법

Scoria의 광물 조성은 Rigaku Max-3A의 X-ray Diffractometer(XRD)를 사용하여 X-선 회절 실험을 하여 검토하였으며, 실험 조건은 Table 2와 같다.

Scoria의 화학성분은 Shimadzu MXF-2100의 fixed monochromator에 의한 multi-channel형식을 사용하는 Multi-channel X-ray Fluorescence Spectrometer를 사용하여 전압 40 KV, 전류 30 mA의 조건에서 분석하였다.

Scoria의 표면적은 고전적인 BET법(Gregg와 Sing, 1982)으로 N₂ 가스를 사용하여 측정하였고, 양이온 치환용량(CEC)은 1M CH₃COONH₄법(Page, 1985)으로 측정하였다.

Table 2. 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

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

pH 변화에 따른 영향을 살펴보기 위하여 HNO₃또는 NaOH을 사용하여 pH 2, 3, 4, 5, 6 및 7으로 조정하여 위의 실험과 같은 방법으로 실험하였다.

흡착속도 실험은 중금속의 초기농도를 0.1~1.0 mmol/L로 바꾸어 가며 각 중금속 농도에서 일정시간 동안 흡착된 양을 구하여 초기속도법(Fogler, 1992)으로 계산하였다.

중금속의 흡착량 계산 방법은 아래와 같이 하였다.

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

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{1000M} \quad (2)$$

여기서 q_e 는 흡착 평형 후 scoria 단위 중량에 대한 중금속 이온의 흡착량(평형 흡착량, mmol/g), q_t 는 시간 t에서 scoria 단위 중량에 대한 중금속 이온의 흡착량(mmol/g), C_0 는 중금속 이온의 초기 농도(mg/L), C_e 는 흡착 평형 후 용액 중 중금속 이온의 농도(mmol/L), C_t 는 시간 t에서 용액 중 중금속 이온의 농도(mmol/L), V는 용해된 중금속 이온의 부피(V), M은 scoria의 중량(g)이다.

모든 중금속 농도는 원자흡광광도계(GBC 904AA)로 Cs^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 에 각각 852.1nm, 324.7nm, 217.0nm, 228.8nm, 460.7nm, 279.5nm, 248.3nm, 357.9nm에서 분석하였으며, Cs^+ 및 Sr^{2+} 의 분석에서는 이온화 영향을 방지하기 위해 2000 μ gK/mL을 함유하는 KCl 용액을 시료 및 표준액에 첨가하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Scoria의 물리화학적 특성

본 실험에 사용된 scoria A, B, C, D 및 E의 X-선 회절 실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 scoria의 주결정상은 사장석(Plagioclase, Pl), 휘석(Pyroxene, Py), 자철석(Hematite, H)으로 이루어져 있음을 보여준다. 사장석은 Ca이 많은 Anorthite, 휘석은 Diopside가 주종을 이루었다. Anorthite는 조암광물로서 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 조성을 가지며 보통 albite결정이 10~0%, anorthite 결정이 90~100% 함유된 광물을 말한다. 휘석(pyroxene)은 인접한 4면체끼리 2개의 산소원자를 공유하는 규소 4면체의 단일 사슬로 된 결정구조를 갖고 있는데 Fig. 1에 나타난 것은 투휘석(diopside)으로서 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 의 조성을 갖는다.

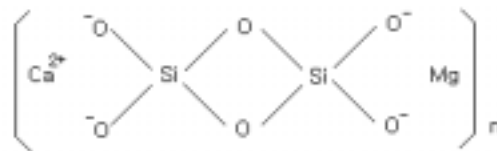
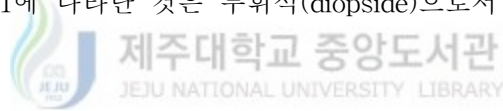


Fig. 1에서 확인은 안되었지만 제주 scoria에 포함된 것으로 알려진 감람석(olivine)(윤, 1991)은 금속을 함유하는 8면체 사슬이 독립된 SiO_4 4면체들을 연결하고 있는 사방정계결정구조를 가지며 보통 마그네슘 감람석(Mg_2SiO_4)과 철 감람석(Fe_2SiO_4)으로 나누어진다.

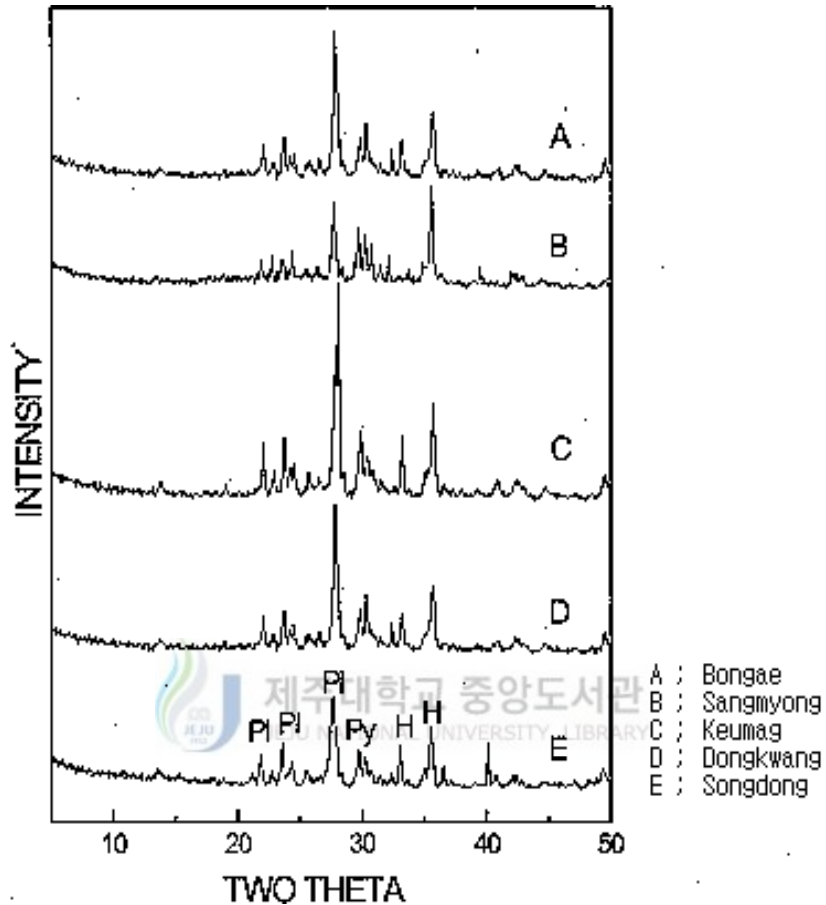


Fig. 1. XRD patterns of Cheju scorias used in this study
(Pl, Plagioclase ; Py, Pyroxene ; H, Hematite).

Table 3은 본 실험에 사용된 scoria의 화학분석 결과를 나타낸 것으로, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 70.1~77.4%로 scoria의 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. 따라서 scoria A는 다른 scoria 보다 표면적이 높다고 볼 수 있다.

Table 4는 본 실험에 사용된 scoria의 표면적과 CEC를 나타낸 것으로, scoria A의 표면적과 CEC는 각각 $98.9 \text{ m}^2/\text{g}$, $6.32 \text{ meq}/100\text{g}$ 으로 다른 scoria에 비해 높

음을 알 수 있다. 이러한 특성은 중금속 흡착능이 다른 scoria에 비해 높게 나타날 것으로 예측할 수 있다.

Table 3. Chemical compositions of Cheju scorias

Scoria	Chemical composition (%)										
	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 [#]
A	41.75	17.16	15.10	8.28	6.14	0.98	2.36	3.23	0.19	0.63	3.80
B	43.40	12.71	13.99	9.45	11.63	1.89	2.90	2.62	0.16	0.51	0.57
C	46.35	17.89	14.01	8.46	3.84	1.43	3.34	2.74	0.18	0.69	0.78
D	47.48	16.93	13.00	7.45	4.37	1.63	3.54	2.65	0.16	0.64	1.65
E	46.47	16.21	13.88	7.46	4.62	1.73	3.54	2.95	0.15	0.54	2.02

LOI[#]: Loss on ignition

Table 4. Surface area and CEC of Cheju scorias

Scoria	Surface area(m ² /g)	CEC(meq/100g)
A	99	6.12
B	53	3.36
C	32	3.08
D	81	4.12
E	88	4.35

2. 중금속 이온의 흡착 특성

가. Scoria의 종류에 따른 중금속 흡착 특성

본 연구에서 중금속 흡착제로 사용된 scoria는 지역 및 색깔에 따라 물리화학적 특성이 다르고 넓은 지역에 분포하고 있어, 대표적으로 5개 지역(A, B, C, D, E)에서 scoria를 채취하였고, scoria의 종류에 따른 중금속 흡착능을 살펴 보기 위해 200/+ mesh의 각 scoria 5.0g을 사용하고 Cu²⁺이온의 초기농도를 0.1~1.0

mmol/L로 변화시키고 시간에 따른 농도 변화를 조사하였다. Scoria A의 pH 4, 5 및 pH를 조정하지 않은 용액에서 농도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 scoria-Cu²⁺계가 평형 상태에 도달하는 시간은 60분 정도이고 60분 이후에는 거의 농도 변화가 없었다.

Fig. 3은 Cu²⁺이온 0.4 mmol/L에 대해, pH 4, 5 및 pH를 조정하지 않은 용액에서 평형 흡착량을 비교하여 나타낸 것이다. pH를 조정하지 않은 용액의 경우 초기 pH는 5.30~5.45의 범위에 있었고, 흡착 평형 후는 5.28~5.43의 범위에 있었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 각 scoria에 대한 Cu²⁺이온의 평형 흡착량은 pH에 관계없이 A가 가장 높았으며, A>E>D>B>C의 순이었다. 이 결과는 scoria A, B, C, D, E에 대한 각 양이온 치환용량(CEC) 6.12, 3.36, 3.08, 4.12, 4.35 meq/100g 및 각 표면적 99, 53, 32, 81, 88 m²/g과 같은 경향이였다. 즉 CEC 또는 표면적이 클수록 Cu²⁺이온의 평형 흡착량은 증가하였다. Scoria A의 평형 흡착량을 B, C, D, E와 비교하여 보면, pH 4에서는 각각 4.0배, 4.7배, 3.6배, 2.4배, pH 5에서는 각각 2.9배, 3.5배, 1.9배, 1.8배, pH를 조정하지 않은 용액에서는 각각 3.8배, 3.9배, 2.2배, 2.0배의 높은 흡착량을 보였다.

향 후 중금속 흡착특성의 실험에서는 scoria A를 사용하였다.

나. 초기 중금속 농도 변화에 따른 흡착 특성

초기 중금속 용액의 농도 변화에 따른 중금속 흡착능의 영향을 살펴 보기 위해 200/+ mesh의 scoria A 5.0g을 사용하고 각 중금속의 초기 농도를 0.1~1.0 mmol/L로 변화시키고, 시간에 따른 각 중금속 이온의 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 이들 중금속 이온은 반응 시간이 60분 정도에 이르러 대체로 평형 흡착량에 도달하였는데, 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.

Fig. 5는 용액 중에 함유된 Cu²⁺이온의 초기 농도 변화가 흡착 평형에서 제거율 및 scoria의 단위 무게당 Cu²⁺이온의 흡착량에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. Cu²⁺용액의 초기 농도가 높을수록 Cu²⁺이온의 제거율은 낮아지나 scoria의 단위 무게당 Cu²⁺이온의 흡착량은 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 활성탄과 같

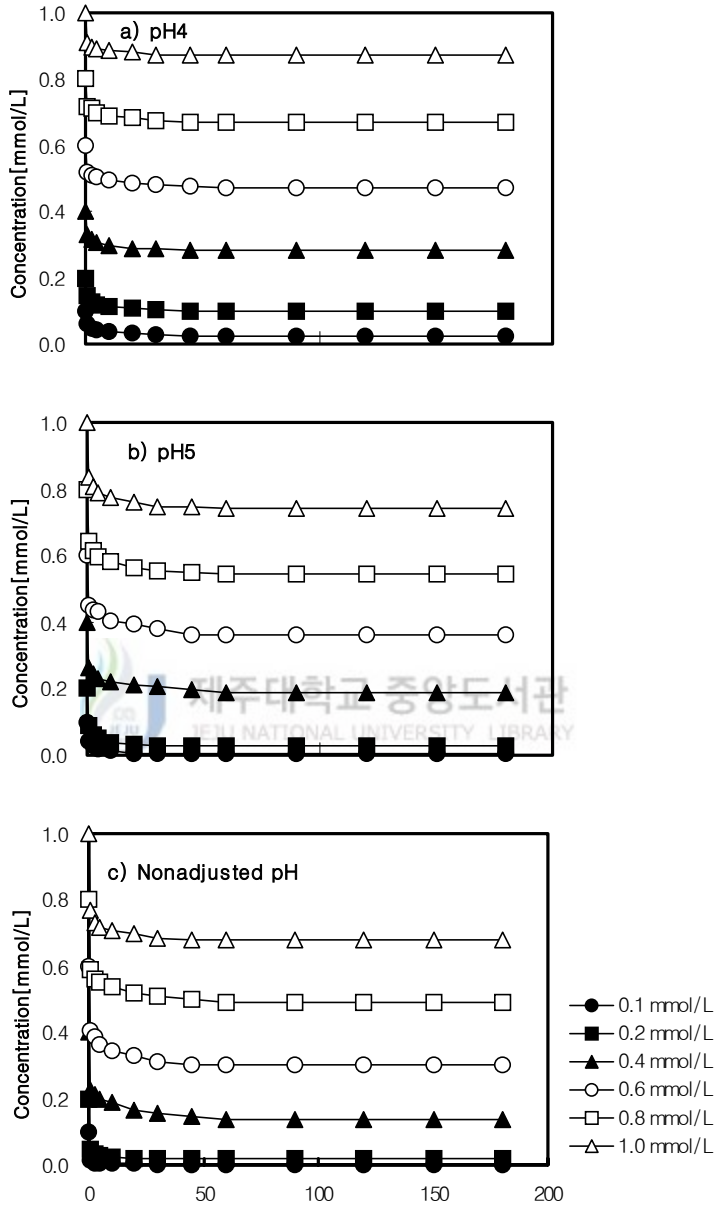


Fig. 2. Concentration profiles with initial solution concentration for the adsorption of copper ion by scoria A at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c) (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).

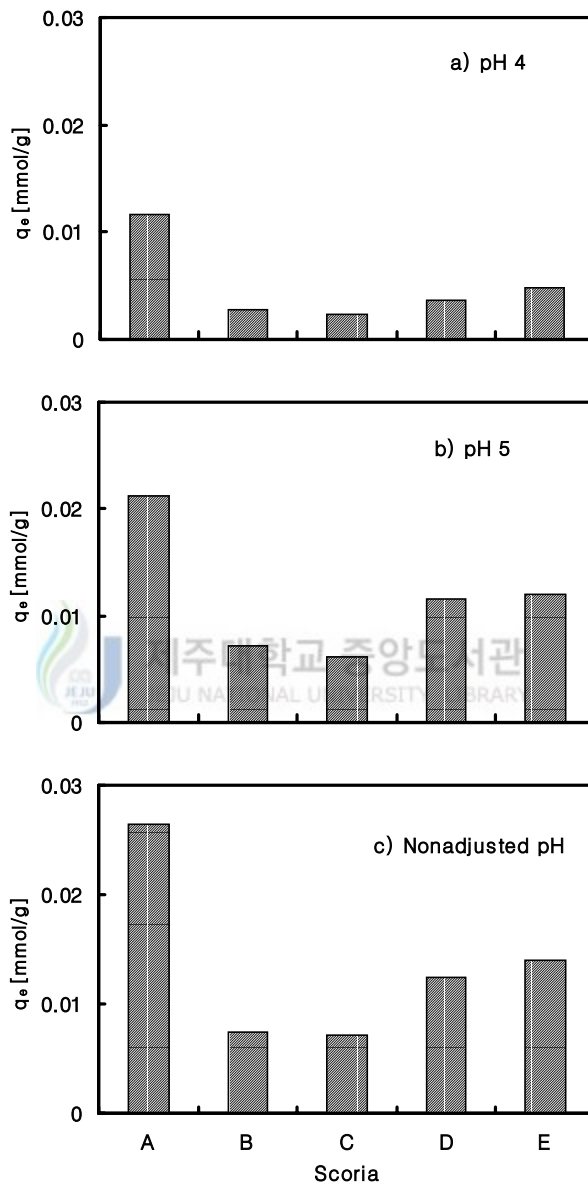
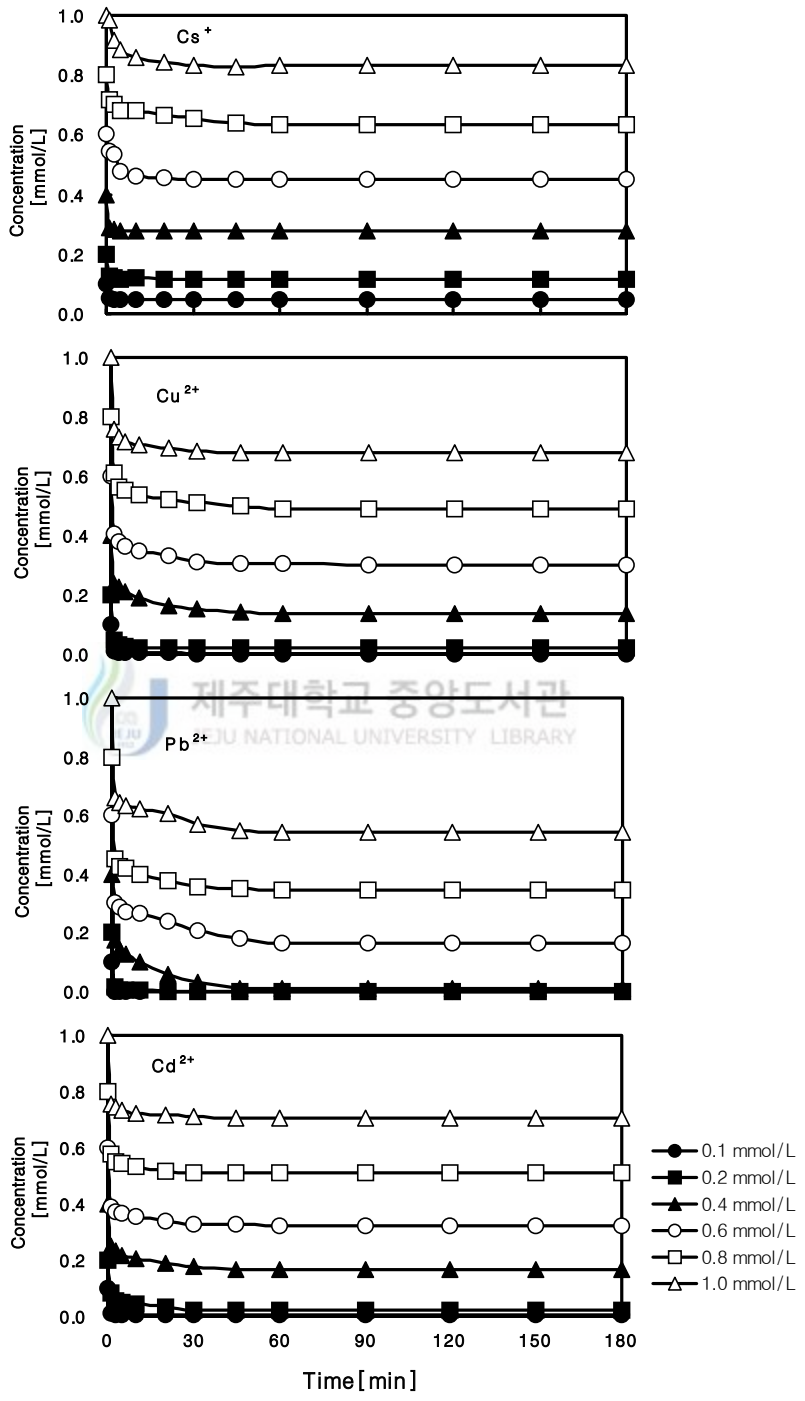


Fig. 3. Comparison of copper ion uptake with scoria species at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c)(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh ; copper ion concentration : 0.4mmol/L).



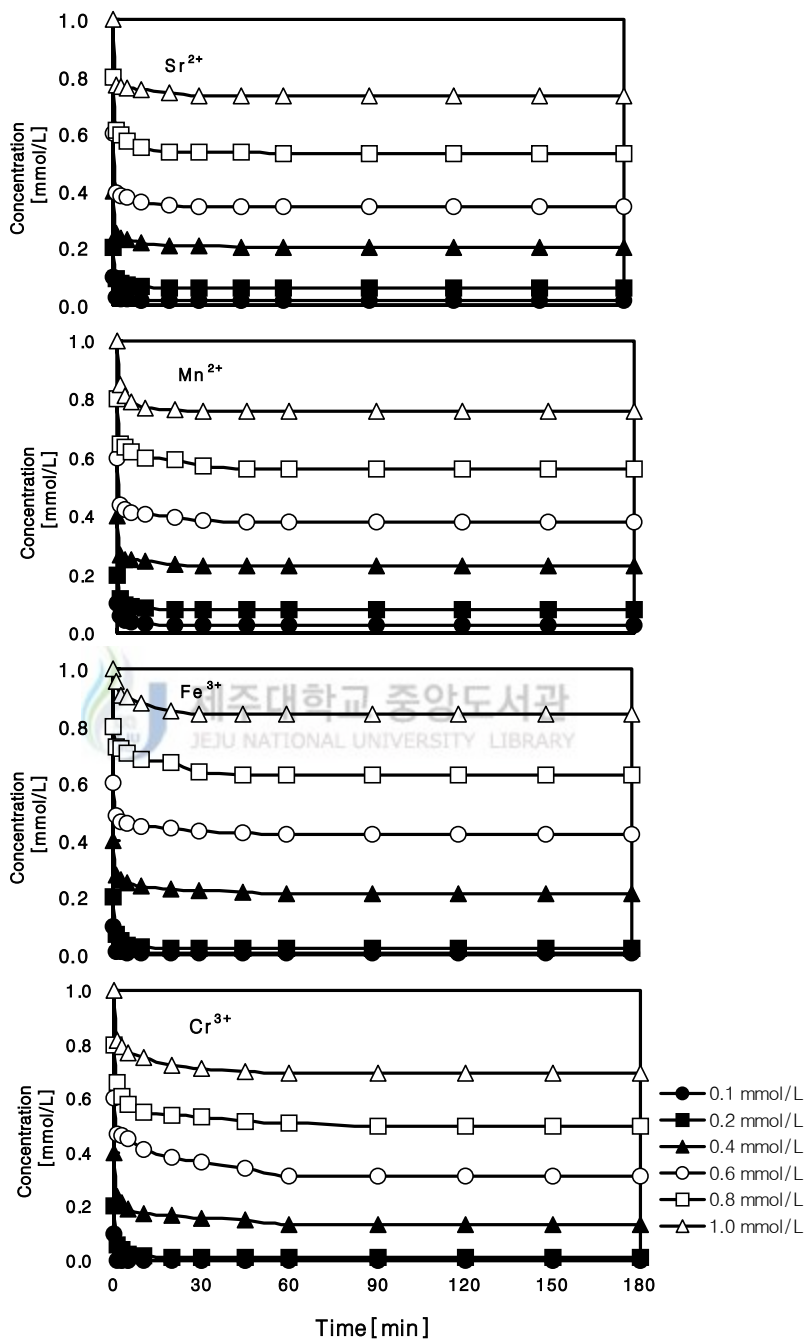


Fig. 4. Concentration profiles with initial solution concentration for the adsorption of heavy metal ions by scoria A at nonadjusted pH (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).

은 흡착제에 의한 흡착 현상에서 일반적으로 관찰되는 현상이고, 국내산 천연 제올라이트를 사용하여 Cu, Mn, Pb, Sr 등의 2가 중금속 이온의 제거 실험시 중금속 용액의 초기 농도가 높아질수록 중금속 이온의 제거율은 낮아지나 제거량은 증가하였다는 감 등(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+} 이온 등의 흡착시 생물 흡착제의 단위 무게당 중금속 이온의 흡착량이 증가하였다는 보고(Kam 등, 1997; Kam과 Lee, 1998; Lee 등, 1997)와 일치하였다.

Fig. 6는 0.6 mmol/L의 중금속 이온 농도에서 중금속의 평형 흡착량의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 scoria의 중금속 평형 흡착량은 Pb^{2+} 의 경우가 가장 높은 것으로 나타났으며, $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, $\text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$, Cs^+ 의 순이었다. 이는 scoria의 흡착 부위와 중금속 이온간의 선택성, Table 5에 표시된 각 중금속 이온의 이온 반경, 수화 이온의 반경, 수화 에너지의 복합적인 상호 작용에 기인되는 것으로 사료된다. Holan과 Volesky(1994)는 해양 갈조류를 이용한 Pb^{2+} 과 Ni^{2+} 의 생물 흡착 연구에서 Pb^{2+} 가 Ni^{2+} 보다 높은 흡착량을 보이는 것은 해양 갈조류의 주 흡착 부위인 alginate에 대한 Pb^{2+} 의 높은 선택성에 관계된다고 하였으며, Blanchard 등(1984)은 Na-치환 clinoptilolite에 대한 중금속의 이온 선택성 연구에서 이온 선택성은 $\text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+$, $\text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ 의 순이었다고 하였다. 또한 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 어렵고 표면에서만 이온의 흡착이 일어난다. 따라서 Pb^{2+} 이온의 높은 흡착량은 scoria의 흡착 부위에 대한 높은 선택성에 기인된다고 사료된다. 국내산 천연 제올라이트를 이용한 중금속 이온의 제거 연구(미발표)에서 Cs^+ 이온은 Pb^{2+} 와 비슷한 높은 흡착량을 보였으나, 본 연구에서 낮은 흡착량을 보이는 것은 흡착제인 scoria의 흡착 부위에 대한 이온 선택성은 높으나 이온 반경, 수화 반경이 커서 scoria의 세공내로 확산되지 못하고 표면에서만 흡착이 일어나기 때문인 것으로 사료되고,

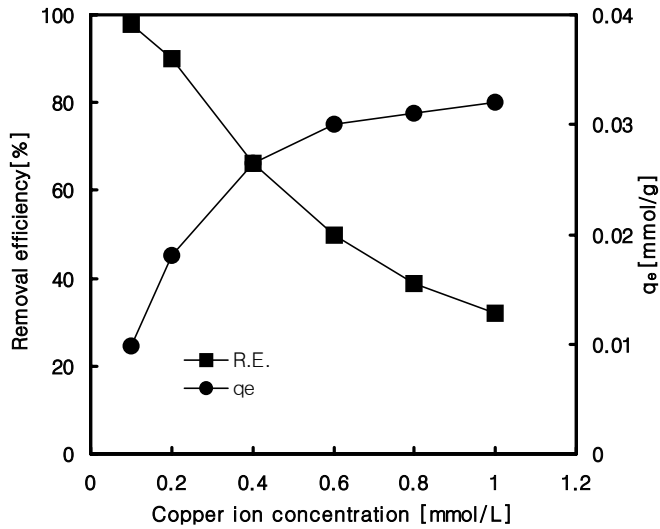


Fig. 5. Effect of initial solution concentration on the adsorption of copper ion by scoria A at nonadjusted pH (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).

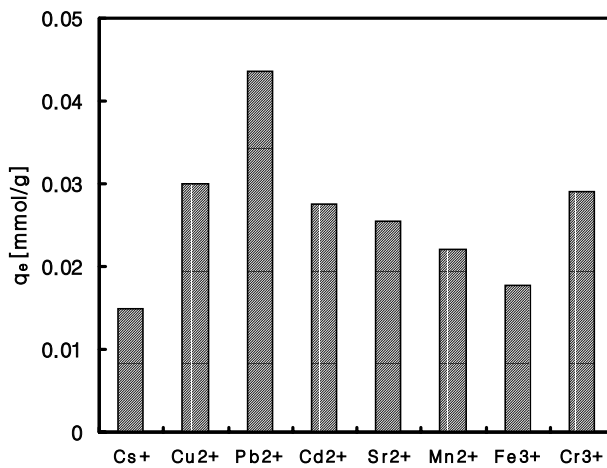


Fig. 6. Comparison of heavy metal uptakes by scoria A at nonadjusted pH (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh ; heavy metal concentration : 0.6mmol/L).

Fe³⁺ 이온은 이온 반경, 수화 반경은 작으나 수화 에너지가 매우 크므로 수화된 상태로 흡착되기 때문인 것으로 사료된다.

Table 5. The radii, hydration radii and hydration energies of ions

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
Pb ²⁺	1.33	2.57	1503.3
Cd ²⁺	0.97	-	-
Sr ²⁺	1.32	2.45	1466.1
Mn ²⁺	0.97	2.19	1904.1
Fe ³⁺	0.79	2.07	4309.5
Cr ³⁺	0.64	-	-

a) From Shannon(1976) b) From Matsuda and Notoya(1982)

다. Scoria의 입자 크기에 따른 중금속 흡착 특성

Scoria의 입자 크기에 따른 중금속 이온의 흡착능을 살펴 보기 위하여 중금속 Cu²⁺와 Pb²⁺ 이온의 초기 농도 0.4 mmol/L에 대해 scoria A의 양을 5.0g으로 일정하게 하고 입자의 크기를 35/80, 100/170 및 200/+ mesh의 3분류로 달리하여 중금속 이온의 시간에 따른 농도 변화와 평형 흡착량의 실험 결과를 Fig. 7, 8에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 입자가 작을수록 중금속 이온의 흡착이 보다 신속하게 진행됨을 알 수 있다. 이는 입자 크기가 작을수록 표면적이 증가하므로 흡착량과 흡착 속도가 상승하는 것으로 사료된다. 또한 입자 크기가 작을수록 scoria 표면에서 세공 내의 흡착 부위까지 확산 거리가 짧아져서 중금속 이온과의 접촉 기회가 증가하여 흡착량과 흡착 속도가 함께 증가하는 것으로 사료된다. 이 결과는 송 등(1998)의 천연 제올라이트의 NH₄⁺ 이온 교환 반응에서 입자의 크기가 작을수록 NH₄⁺ 이온의 이온 교환 속도 및 이온 교환 용량이 증가하였다는 결과와 일치하였다.

라. Scoria의 양에 따른 중금속 흡착 특성

Scoria의 투입량에 따른 중금속 흡착량 및 제거율을 검토하기 위하여 Cs⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺의 초기 농도 0.6 mmol/L에 대해 scoria A의 양을 2.5g, 5.0g 및

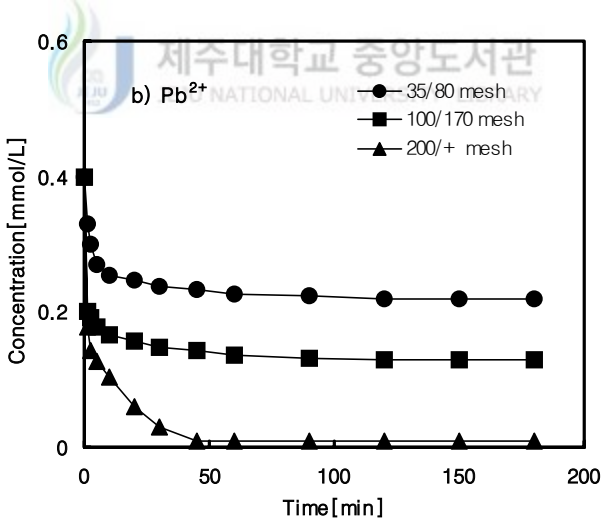
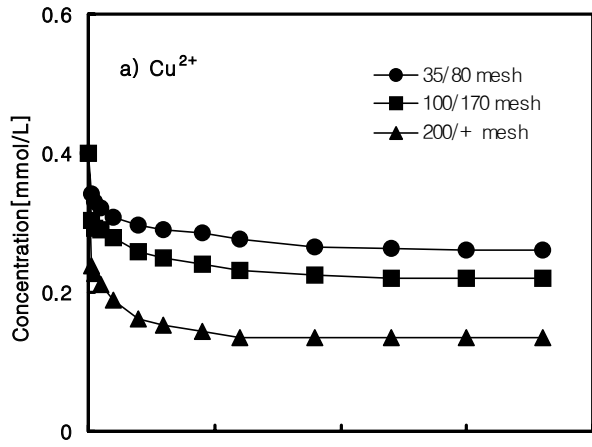


Fig. 7. Concentration profiles with particle size for the adsorption of copper and lead ions by scoria A at nonadjusted pH(scoria weight : 5.0g/500mL).

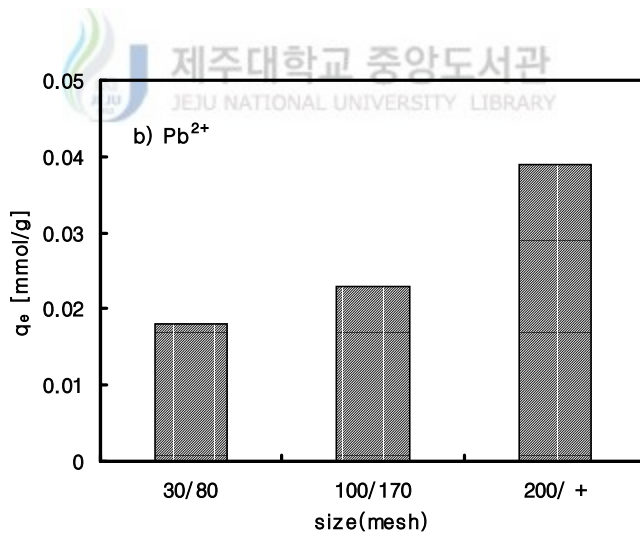
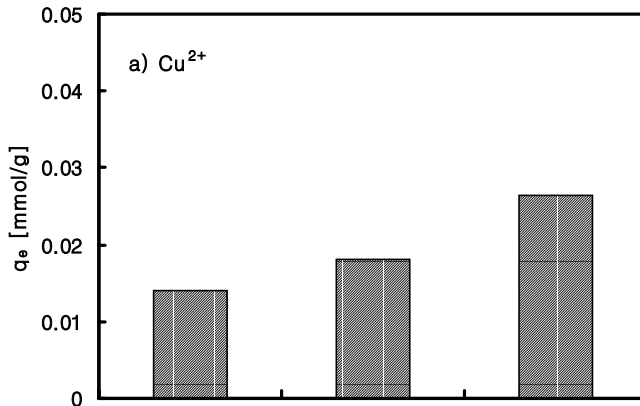


Fig. 8. Effect of particle size on uptakes of copper and lead ions by scoria A at nonadjusted pH(scoria weight : 5.0g/500mL ; initial heavy metal concentration : 0.4 mmol/L).

10.0g으로 변화시키면서 구한 각 중금속 이온의 흡착량 및 제거율을 Fig. 9에 도시하였다. 그림에서 보면 scoria의 양이 많아질수록 각 중금속 이온의 제거율은 높아지나 흡착량은 감소하였는데, 이는 scoria의 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 방해작용이 생기기 때문인 것으로 사료되었다. 또한 이러한 결과는 흡착제는 다르지만 *Actinomyces levoris*와 *Streptomyces viridochromogens*의 미생물을 이용하여 미생물의 양에 따른 uranium의 축적량을 조사한 결과 미생물의 양이 증가할수록 uranium의 양이 증가할수록 uranium의 총 축적량은 증가하지만 단위 세포질량 당 축적량은 감소되었다는 Horikoshi 등(1981)의 보고와 유사하다. 따라서 흡착제를 이용하여 중금속을 흡착 제거하고자 할 경우, 용액내 흡착제의 농도를 너무 높게 하는 것은 흡착제의 효율을 떨어뜨릴 것으로 생각되며, 앞의 Fig. 4에서 초기 중금속 이온 농도 변화에서 얻어진 결과와 본 실험의 결과로부터 용액중에 존재하는 중금속 이온의 농도를 알 경우에는 원하는 흡착 시간에 적절한 흡착제의 투입량을 결정하는 것이 가능할 것으로 사료된다.

마. pH에 따른 중금속 흡착 특성

Scoria의 중금속 이온 흡착 제거에 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/+ mesh의 scoria A 5.0g을 가하여 중금속 흡착 실험을 하여 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 pH 변화에 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 scoria의 흡착 부위에 중금속 이온과 경쟁적으로 반응하기 때문인 것으로 사료된다. 본 실험에 사용된 중금속 이온 중 Cs⁺, Sr²⁺을 제외한 나머지 중금속 이온은 수용액중의 OH⁻ 이온과 반응하여 음이온의 수산화 착이온을 형성하거나 중금속 이온과의 곱이 각 중금속 이온 수산화물의 용해적(K_{sp})를 초과하게 되면 식(3)와 같이 수산화물을 형성하여 순수한 흡착 반응을 어렵게 한다.



예를 들면 Lee(1995)는 pH에 따른 Pb²⁺ 이온종의 검토에서 pH 5까지는 Pb²⁺ 이온으로 존재하나 pH 6에서는 Pb²⁺ 98%, Pb(OH)⁻ 2%, pH 7에서는 Pb²⁺ 83%, Pb(OH)⁻ 17%, pH 8에서는 Pb²⁺ 83%, Pb(OH)⁻ 66%, Pb(OH)₂ 1%의 분포로 존재한다고 하였다.

흡착제에 의한 용액 중 중금속 이온을 분리 또는 제거할 때, 금속 수산화물이 형성되는 것과 흡착과는 엄밀히 서로 다른 mechanism으로 분류할 수 있다. 그러나 유 등(1997)에 의하면 석탄회나 활성탄을 흡착제로 사용할 때 중금속 성분이 함유되어 있는 용액의 pH가 금속 수산화물이 형성되는 pH에 가까워 질수록(즉 pH가 증가할수록) 흡착 또는 분리가 잘 이루어 졌다고 하였으며, 본 실험 결과와 일치하고 있다.

Fe³⁺과 Cr³⁺ 이온은 pH가 증가함에 따라 매우 높은 흡착량을 보이는데, 이는 pH가 증가함에 따라 수용액 중의 OH⁻ 이온의 증가와 함께 이들 이온의 매우 낮은 용해적(K_{sp}, Fe(OH)₃ = 1 x 10⁻³⁶ ; K_{sp}, Cr(OH)₃ = 6.7 x 10⁻³¹) 때문인 것으로 사료된다.

바. 혼합 중금속 용액에서 중금속 흡착 특성

대부분의 산업 폐수는 다양한 종류의 중금속 이온이 혼합되어 있다. 따라서 이와 같이 여러 중금속 이온이 혼합되어 있는 용액에 대한 흡착 특성을 아는 것은 흡착제를 실제 공정에 응용하는데 있어서 매우 중요하다. 본 연구에서는 중금속 이온 농도가 각각 동일하게 0.2 mmol/L씩 되도록 혼합하여 만든 2가 중금속 이온 및 전체 중금속 이온의 혼합용액을 사용하여 흡착 실험을 행하였다.

Table 6은 200/+ mesh의 scoria A 5.0g에 대해 2가 중금속 이온 농도가 0.2 mmol/L로 일정하게 만들어진 혼합 중금속 용액에서 구한 각 중금속의 평형 흡착량과 초기 농도가 0.2 mmol/L인 단일 용액에서 구한 각 중금속의 평형 흡착량을 비교하여 나타낸 것이다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 혼합 용액에서 중금속 이온의 평형 흡착량은 감소하였으며, 흡착능이 매우 낮은 Mn²⁺은 크게 감소하였다. 혼합 용액에서 각 중금속 이온의 평형 흡착량은 단일 용액에서와 마찬가지로

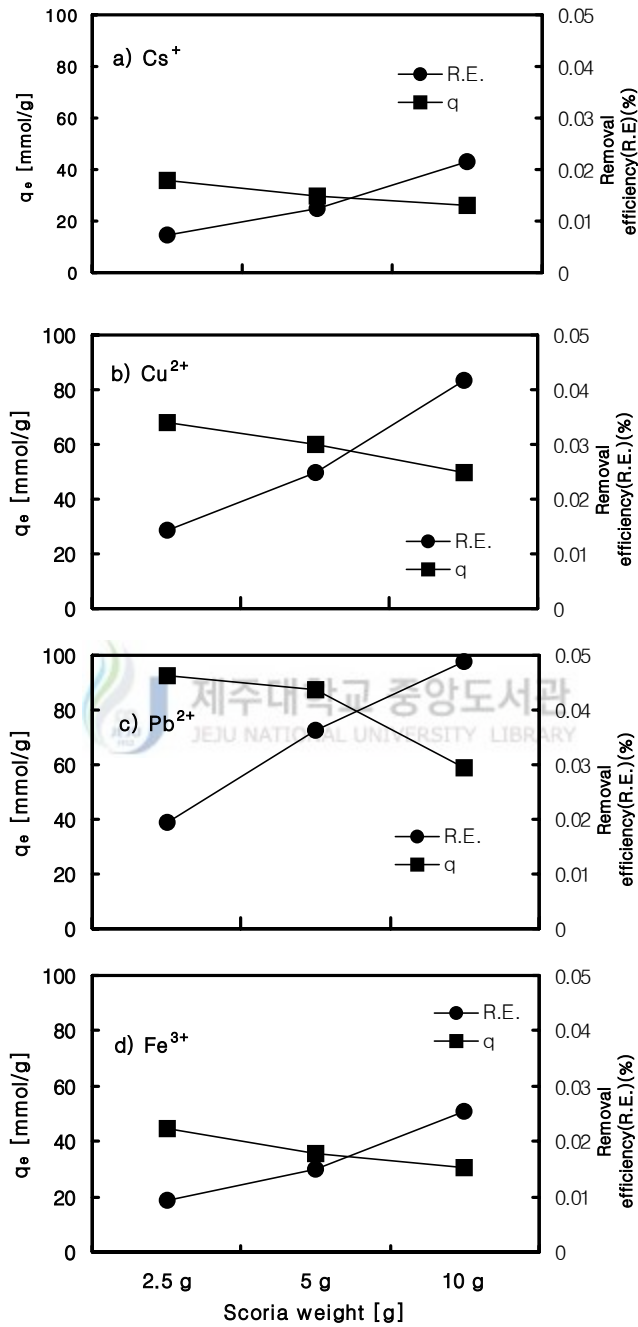


Fig. 9. Effect of scoria weight on the uptakes of heavy metal ions by scoria A (particle size : 200/+ mesh ; copper ion concentration : 0.6 mmol/L).

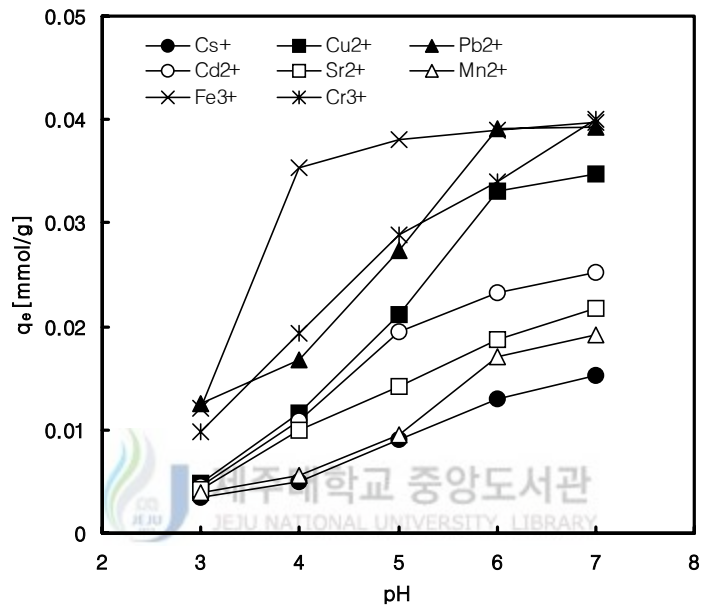


Fig. 10. Effect of pH on the uptakes of heavy metal ions by scoria A (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh ; initial heavy metal concentration : 0.4 mmol/L).

$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순이었다. Pb^{2+} 는 단일 용액에서 흡착량이 0.020 mmol/g 인데 혼합 용액에서는 0.016 mmol/g으로 감소하였으나, scoria에 의해 흡착된 전체 이온의 양은 0.042 mmol/g으로 단일 용액에 비해 높아짐을 알 수 있었다. 이는 앞서의 초기 농도 변화에서 보여지는 바와 같이 혼합 용액에서 Pb^{2+} 이온의 농도는 단일 용액의 경우와 동일하지만 중금속 이온의 총부하량은 1.0 mmol/L로 5배 증가함에 따라 증가하는 것으로 사료된다. 또한 혼합 용액에서 전체 이온의 농도가 1.0 mmol/L인 점에 주목하여 초기 농도가 1.0 mmol/L인 단일 용액에서의 각 이온들의 흡착량을 비교하면 가장 흡착능이 높은 Pb^{2+} 이온의 단일 용액에서의 흡착량 0.046 mmol/g의 91.3%에 해당되는 흡착량을 보였다.

Table 7은 본 실험에 사용된 전 중금속 이온의 혼합 용액과 단일 용액에서 각 중금속 이온의 흡착량을 비교한 것으로 Table 6과 비슷한 경향을 보였으며, Fe^{3+} 이온이 단일 용액에서의 흡착능과 비교해 혼합 용액에서 비교적 높은 흡착량을 보이는 것은 단일 용액의 pH(4.3)에 비해 혼합 용액에서 pH가 5.0 부근으로 높아져 흡착과 아울러 수산화 침전 반응에 기인하는 것으로 사료된다.

Table 6. Comparison of heavy metal uptakes by scoria A in the single and mixed solutions for divalent ions

q _e (mmol/g) ^{a)}										Sum ^{b)}
Cu ²⁺		Pb ²⁺		Cd ²⁺		Sr ²⁺		Mn ²⁺		
Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	
0.018	0.010	0.020	0.016	0.017	0.009	0.014	0.006	0.012	0.001	0.042

a) Heavy metal uptake(q_e) is calculated using 5.0g of scoria A with the size of 200/+ mesh for the solution containing each heavy metal concentration of 0.2 mmol/L.

b) Sum of each heavy metal uptake in mixed solution

Table 7. Comparison of heavy metal uptakes by scoria A in the single and

mixed solutions for all heavy metal ions used in this study

q(mmol/g) ^{a)}							
Cs ⁺		Cu ²⁺		Pb ²⁺		Cd ²⁺	
Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed
0.008	0	0.018	0.005	0.020	0.013	0.017	0.004

q(mmol/g) ^{a)}							
Sr ²⁺		Mn ²⁺		Fe ³⁺		Cr ³⁺	
Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed
0.014	0.003	0.012	0	0.018	0.009	0.019	0.008

a) Heavy metal uptake(q) is calculated using 5.0g of scoria A with the size of 200/+ mesh for the solution containing each heavy metal concentration of 0.2 mmol/L.

3. 중금속 흡착 파라미터의 산출



가. 흡착 등온식

본 실험에서 사용한 scoria에 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(Al-Duri, 1992).

Freundlich 모델식은 불균일한 표면을 가진 흡착제에 대해 매우 잘 적용되며, 식(4)과 같이 나타내어 진다.

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

여기서 K와 1/n은 흡착제의 특성에 따라 결정되는 매개 변수로서, K값은 특정 중금속에 대한 흡착제의 상대적인 흡착용량, 1/n은 흡착강도를 나타낸다. 식(4)의

양변에 대수를 취하면 식(5)와 같이 표현되어 진다.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

여기서 양변에 그래프를 q_e 를 C_e 에 대하여 표시하면 상수값 K 와 n 를 구할 수 있다. 또한 Langmuir 모델식은 보통 흡착 분자간에 상호 작용 없이 단분자 흡착의 가정하에서 얻어진 식으로서 식(6)와 같이 표현 된다.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

여기서 q_{\max} 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며, b 는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다. 식(6)를 다시 정리하면



$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{\max} b} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{\max}} \quad (7)$$

와 같이 되므로, $1/q_e$ 를 $1/C_e$ 에 대하여 표시하면 q_{\max} 와 b 가 구해진다.

실험적으로 흡착 평형 모델식을 구하기 위하여 재료 및 방법에서 기술한 평형 흡착량의 측정 방법에 따라서 20℃에서 각 중금속 이온의 농도를 0.1 mmol/L에서 1.0 mmol/L 까지 변화시키고, scoria의 종류, 중금속 이온의 종류, scoria의 입자 크기 및 양에 따른 평형 흡착량을 측정하였다.

Fig. 11은 Cu^{2+} 이온에 대해 200/+ mesh의 scoria의 종류에 따른 흡착등온식이 고, 이들 실험 결과를 Freundlich식(식 5)과 Langmuir식(식 7)에 적용하여 Fig. 12, 13에 나타내었고, 얻어진 흡착 파라미터를 Table 8에 표시하였다. pH를 조정하지 않은 Cu^{2+} 용액의 pH는 5.3~5.0였으나 scoria A, B, C, D, E를 넣자마자 pH는 각각 6.2~5.2, 6.2~5.2, 6.1~5.1, 6.3~5.3, 6.3~5.2로 크게 증가하였다. 이는 scoria 자체의 pH가 7.4~7.6으로 약 알칼리성을 나타내기 때문이다. 그러나 흡착 평형 후는 각각 6.3~5.2, 6.3~5.2, 6.2~5.1, 6.4~5.3, 6.4~5.2로 거의 변화가 없었다. 그림 및 표의 r^2 에서 보는 바와 같이 scoria에 의한 중금속 흡착능은

Freundlich식 또는 Langmuir식으로 표현할 수 있으나 Freundlich식이 보다 나은 적합성을 보임을 알 수 있었고, scoria 사이의 흡착용량(K) 및 최대흡착량(q_{max})은 pH에 관계없이 $A>E>D>B>C$ 의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 특히 scoria A는 다른 scoria에 비해 높은 흡착능을 보임을 알 수 있었는데, 이는 다른 scoria에 비해 높은 표면적($99 \text{ m}^2/\text{g}$) 및 CEC($6.12 \text{ meq}/100\text{g}$)에 기인하는 것으로 사료되었다. 즉 scoria A는 다른 scoria에 비해 K는 pH 4에서 2.3~4.6배, pH 5에서 2.0~4.1배, pH를 조정하지 않은 용액에서 1.8~3.8배 높았고, q_{max} 는 pH 4에서 2.2~4.4배, pH 5에서 1.8~3.4배, pH를 조정하지 않은 용액에서는 1.9~4.0배로 높은 흡착량을 보임을 알 수 있었다.

Fig. 14는 200/+ mesh의 scoria A를 사용하여 중금속 이온의 종류에 따른 흡착등온식이다. pH를 조정하지 않은 용액에서 Cs^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} 및 Cr^{3+} 이온 자체의 pH는 각각 5.3~5.2, 5.3~5.0, 5.4~5.1, 5.2~5.1, 5.5~5.4, 5.8~5.7, 3.7~3.1, 4.3~3.4였으나 scoria를 넣자마자 pH는 각각 6.5~6.4, 6.2~5.2, 6.3~5.3, 6.4~6.1, 6.8~6.6, 6.8~6.4, 5.3~3.2, 5.9~4.1로 크게 증가하였으나, 흡착평형 후에는 각각 6.5~6.4, 6.3~5.2, 6.4~5.4, 6.4~6.1, 6.8~6.7, 6.8~6.4, 5.4~3.2, 6.0~4.1로 거의 변화가 없었다. 이들 실험 결과를 Freundlich식(식 5)과 Langmuir식(식 7)에 적용하여 Fig. 15, 16에 나타내었고, 얻어진 흡착 파라미터를 Table 9에 표시하였다. 그림 및 표의 r^2 에서 알 수 있는 바와 같이 scoria에 의한 각 중금속 이온의 흡착능은 scoria의 종류에 따른 흡착에서와 마찬가지로 Freundlich식이 보다 나은 적합성을 보임을 알 수 있었다. 그러나 pH를 조정하지 않은 Fe^{3+} 이온의 경우 Freundlich식에서 낮은 상관성($r^2=0.504$)을 보이는데, 이는 초기 Fe^{3+} 이온의 농도가 낮을 경우(0.2 mmol/L 이하)에는 pH가 4이상이고 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 낮은 용해적(1×10^{-36})으로 흡착반응 대신 침전반응이 일어나고, 그보다 높은 농도에서는 pH가 3.2이하로 흡착반응이 일어나나 높은 수화에너지(4309.5 KJ/mol)로 세공내로 확산이 어려워 scoria의 표면에서만 흡착이 일어나 흡착량이 낮기 때문인 것으로 사료된다. 즉 Fe^{3+} 이온의 농도 변화에 따라 pH 변화가 크고 이에 따른 침전반응과 흡착반응이 따로 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

pH 변화에 따른 scoria에 의한 Cs^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} 및 Fe^{3+} 이온들의 K와 q_{max} 는 pH가 증가할수록 증가함을 알 수 있었고, 또한 pH를 조정하지 않은 용액에서 중

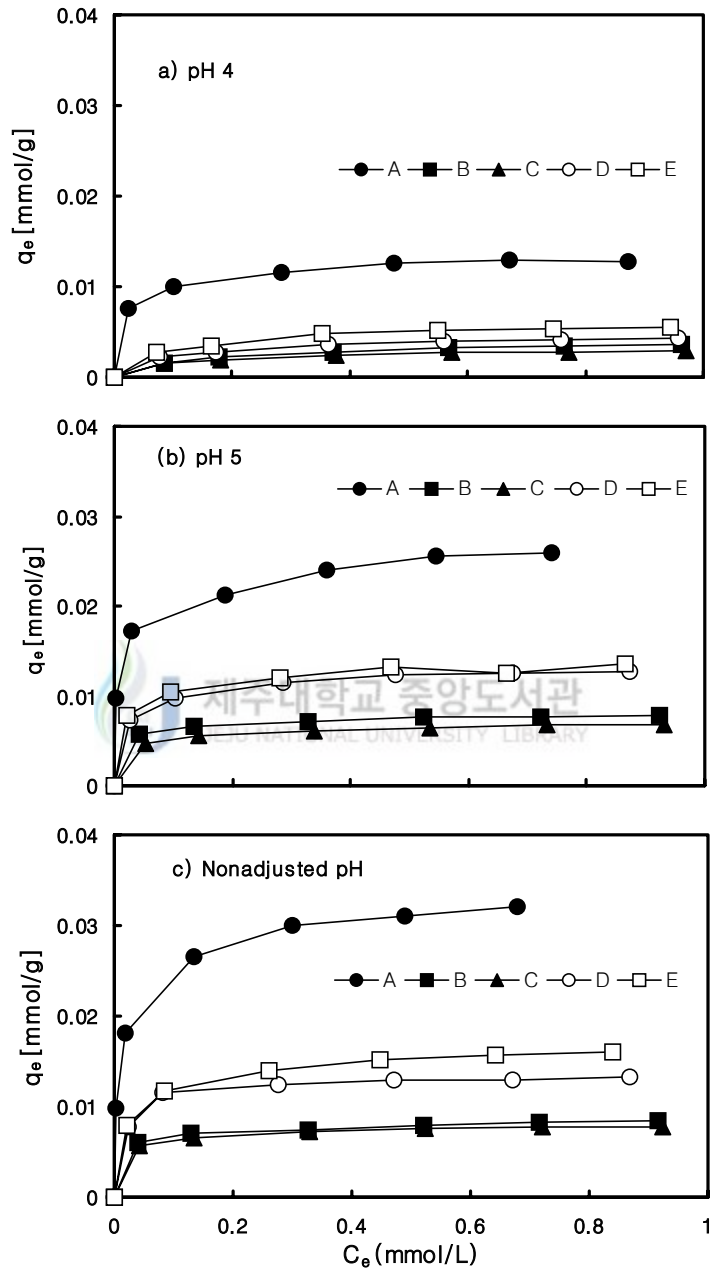


Fig. 11. Copper ion adsorption isotherms for scoria A, B, C, D and E at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c)(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh)

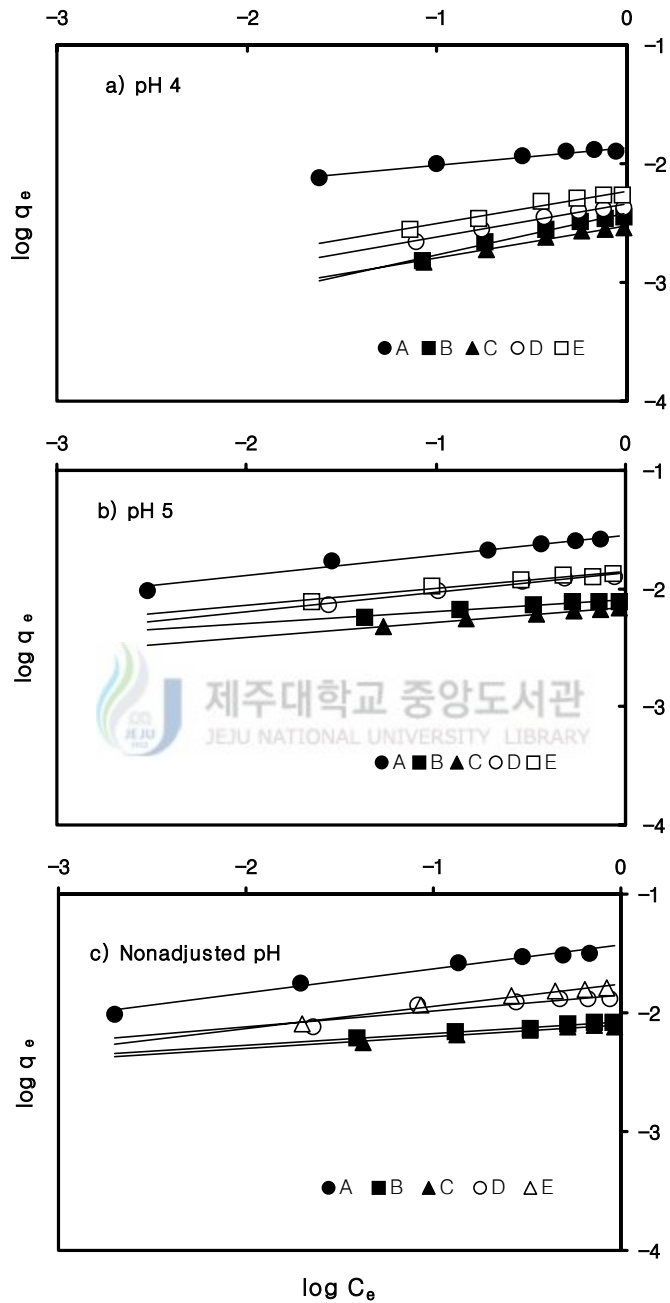


Fig. 12. Freundlich adsorption isotherms of copper ion for scoria A, B, C, D and E at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c)(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh)

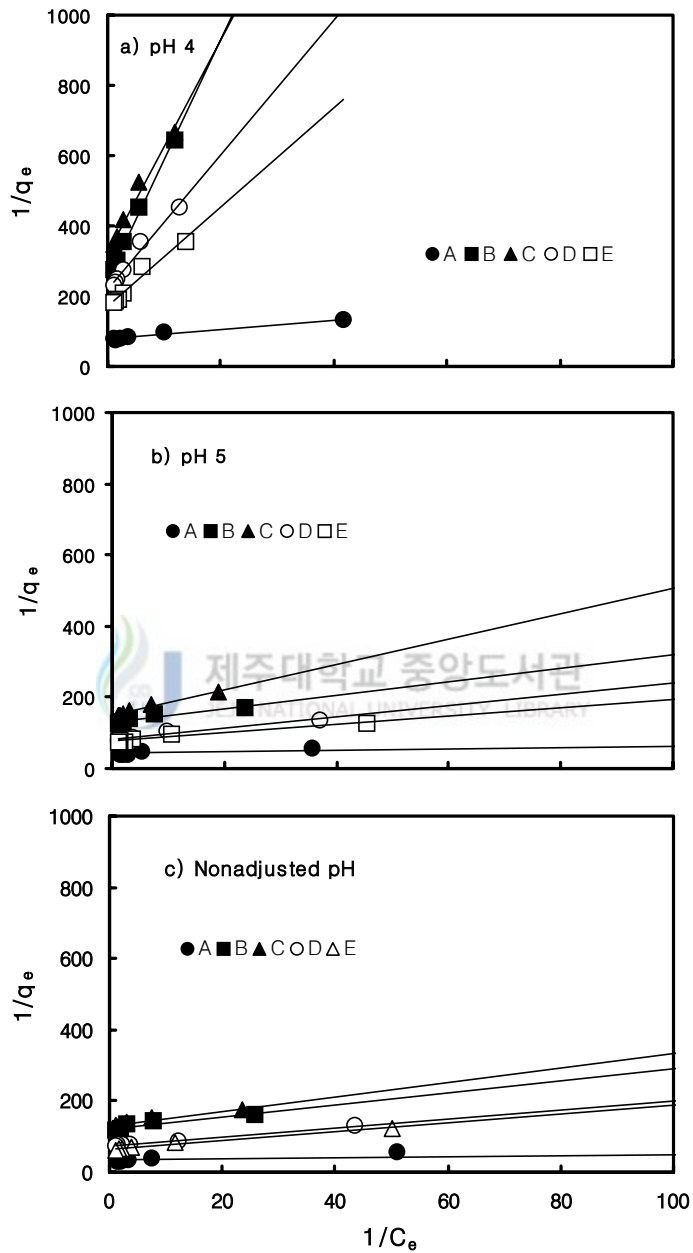


Fig. 13. Langmuir adsorption isotherms of copper ion for scoria A, B, C, D and E at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c)(particle weight : 5.0g/500mL ; scoria size : 200/+ mesh)

Table 8. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the adsorption of copper ion by scoria A, B, C, D and E at pH 4, 5 and nonadjusted pH

Scoria	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	K	1/n	r ²	Q _{max} (mmol/g)	b	r ²
A						
pH 4	0.0137	0.1501	0.971	0.0126	60.84	0.956
pH 5	0.0285	0.174	0.972	0.0232	235.26	0.958
Nonadjusted pH	0.0304	0.207	0.978	0.0298	267.30	0.945
B						
pH 4	0.0039	0.350	0.981	0.0040	7.324	0.994
pH 5	0.0080	0.099	0.984	0.0077	68.22	0.929
Nonadjusted pH	0.0085	0.102	0.988	0.0081	72.68	0.891
C						
pH 4	0.0030	0.278	0.986	0.0031	10.80	0.978
pH 5	0.0070	0.128	0.985	0.0068	41.48	0.966
Nonadjusted pH	0.0079	0.098	0.981	0.0074	52.01	0.969
D						
pH 4	0.0046	0.278	0.985	0.0045	11.55	0.976
pH 5	0.0136	0.162	0.974	0.0125	50.01	0.967
Nonadjusted pH	0.0151	0.171	0.983	0.0138	53.52	0.960
E						
pH 4	0.0059	0.278	0.968	0.0058	12.17	0.960
pH 5	0.0144	0.153	0.979	0.0132	63.29	0.958
Nonadjusted pH	0.0173	0.186	0.976	0.0155	52.01	0.969

금속 이온 사이의 K와 q_{\max} 는 $Pb^{2+} > Cu^{2+}$, $Cr^{3+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+}$, Cs^{+} 의 순으로 감소함을 알 수 있었다. Fe^{3+} 이온의 경우 다른 이온들에 비해 높은 pH 4, 5에서 매우 높은 값을 보이는 것은 $Fe(OH)_3$ 의 낮은 용해도에 따른 수산화침전 생성반응 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 17은 scoria A를 사용하여 pH를 조정하지 않은 용액에서 입자 크기에 따른 Cu^{2+} 와 Pb^{2+} 이온의 흡착등온식이고, 이들 실험결과를 Freundlich식과 Langmuir식에 적용하여 얻어진 흡착 파라미터를 Table 10에 표시하였다. 입자크기에 따른 K와 q_{\max} 를 살펴보면, 200/+ mesh의 입자는 100/170 및 35/80 mesh의 입자보다 K는 Cu^{2+} 이온의 경우 각각 1.56배, 2.07배, Pb^{2+} 이온의 경우 각각 1.47배, 1.95배였고, q_{\max} 는 Cu^{2+} 이온의 경우 1.50배, 1.87배, Pb^{2+} 이온의 경우 각각 1.80배, 2.27배였다. 이는 입자크기가 작을수록 흡착 표면적이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 18은 pH를 조정하지 않은 용액에서 200/+ mesh의 scoria A의 양에 따른 Cs^{+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} 이온의 흡착등온식이고, 이들 실험결과를 Freundlich식과 Langmuir식에 적용하여 얻어진 흡착 파라미터를 Table 11에 표시하였다. 그림 및 표에서 알 수 있는 바와 같이 scoria의 양을 2.5g, 5.0g, 10.0g으로 증가하였을 때, K와 q_{\max} 는 중금속 이온의 종류에 관계없이 감소함을 알 수 있었다. 즉, 5.0g, 10.0g에서는 2.5g의 경우보다 K는 Cs^{+} 이온의 경우 각각 0.87배, 0.72배, Cu^{2+} 이온의 경우 각각 0.97배, 0.78배, Pb^{2+} 이온의 경우 각각 0.79배, 0.77배, Fe^{3+} 이온의 경우 0.82배, 0.70배로 감소하였고, q_{\max} 는 Cs^{+} 이온의 경우 각각 0.76배, 0.62배, Cu^{2+} 이온의 경우 각각 0.89배, 0.81배, Pb^{2+} 이온의 경우 각각 0.96배, 0.81배, Fe^{3+} 이온의 경우 0.82배, 0.68배로 감소하였다. 이는 III 2 라에서 언급한 바와 같이 단위 부피내에 흡착제의 양이 상대적으로 많아짐에 따라 흡착제간의 거리가 가까워 중금속 이온에 대한 흡착부위가 공유되거나 흡착부위 사이의 상호 방해작용이 생기기 때문인 것으로 사료된다.

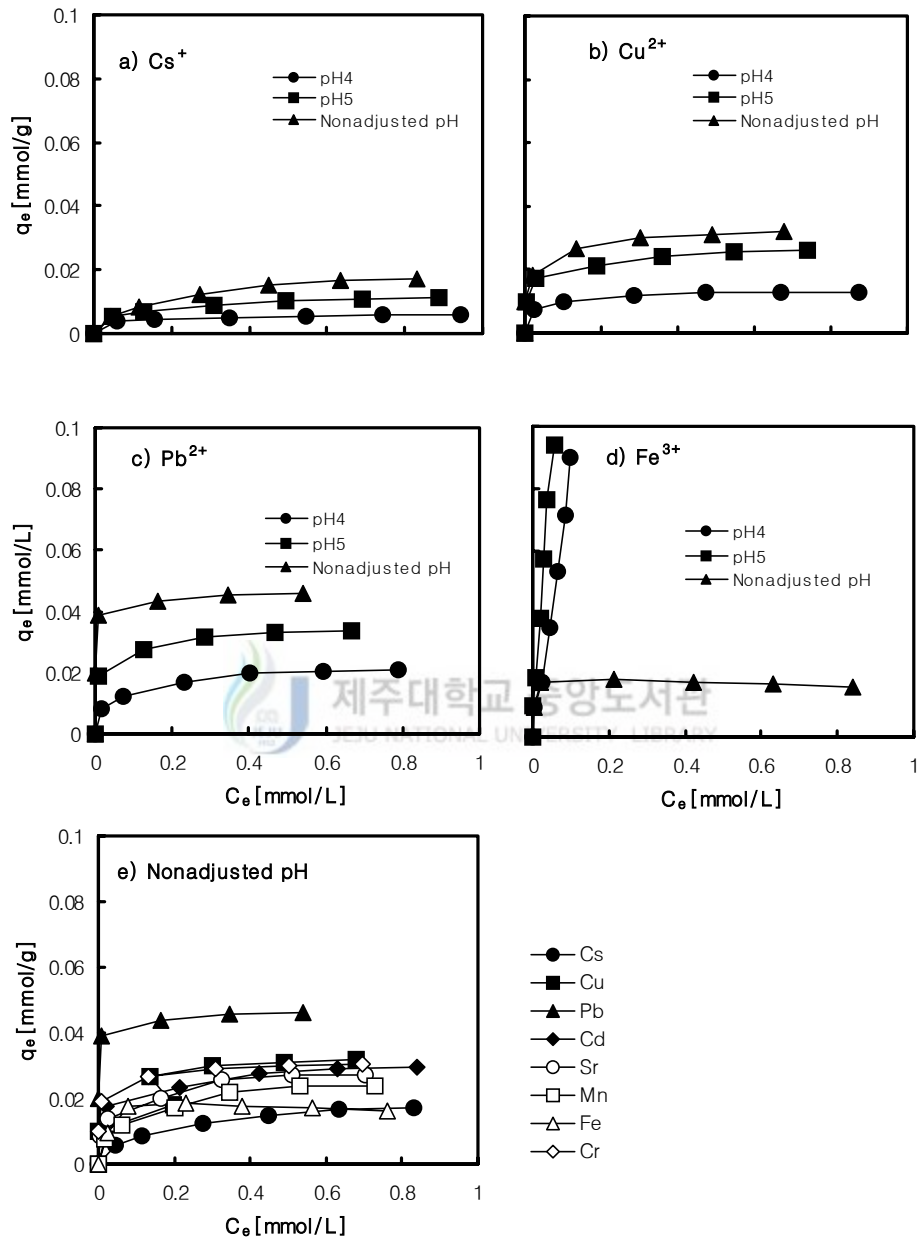


Fig. 14. Adsorption isotherms of cesium(a), copper(b), lead(c) and iron(d) ions at different pH values, and heavy metals ions at nonadjusted pH(e) for scoria A (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh)

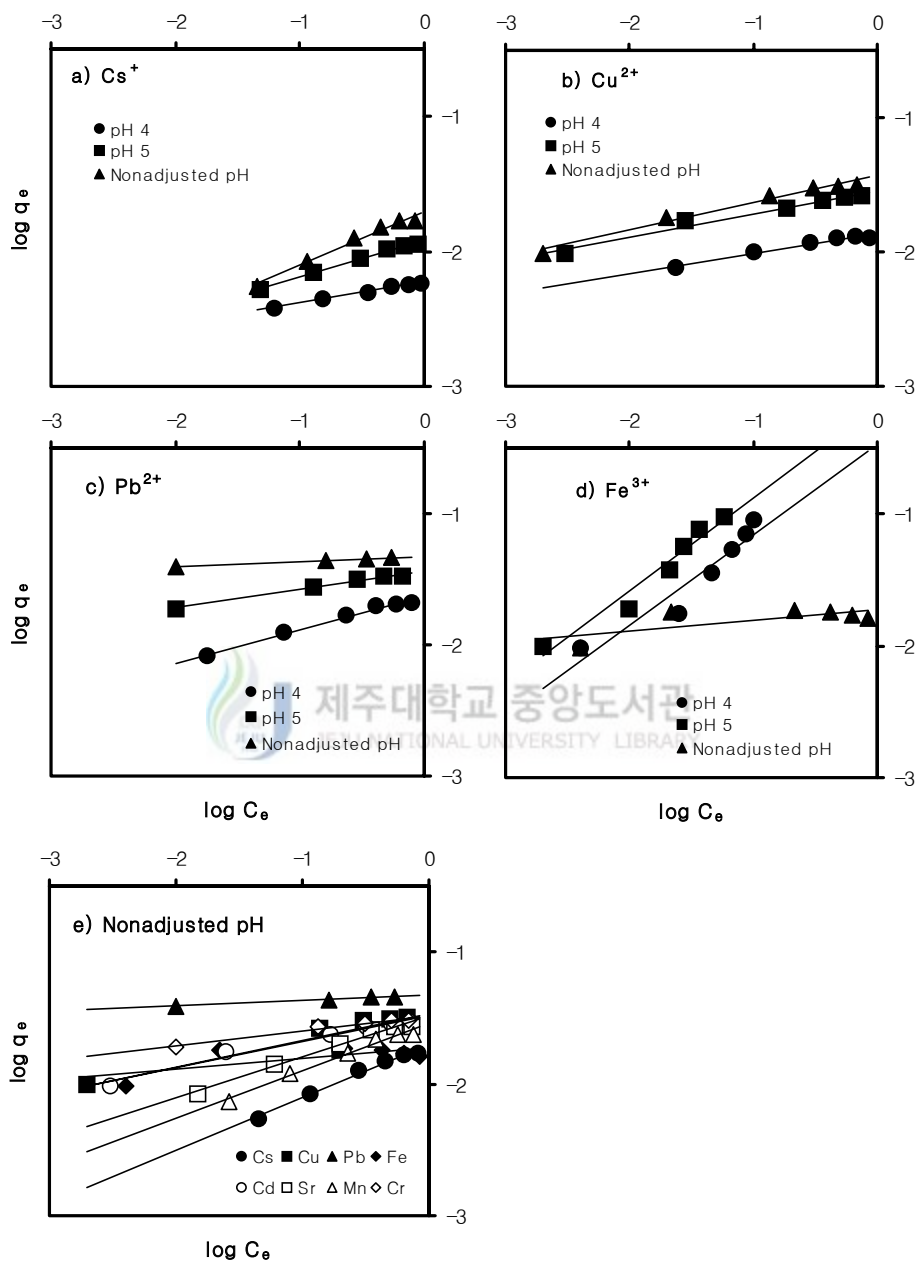


Fig. 15. Freundlich adsorption isotherms of cesium(a), copper(b), lead(c) and iron(d) ions at different pH values, and heavy metals ions at nonadjusted pH(e) for scoria A(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh)

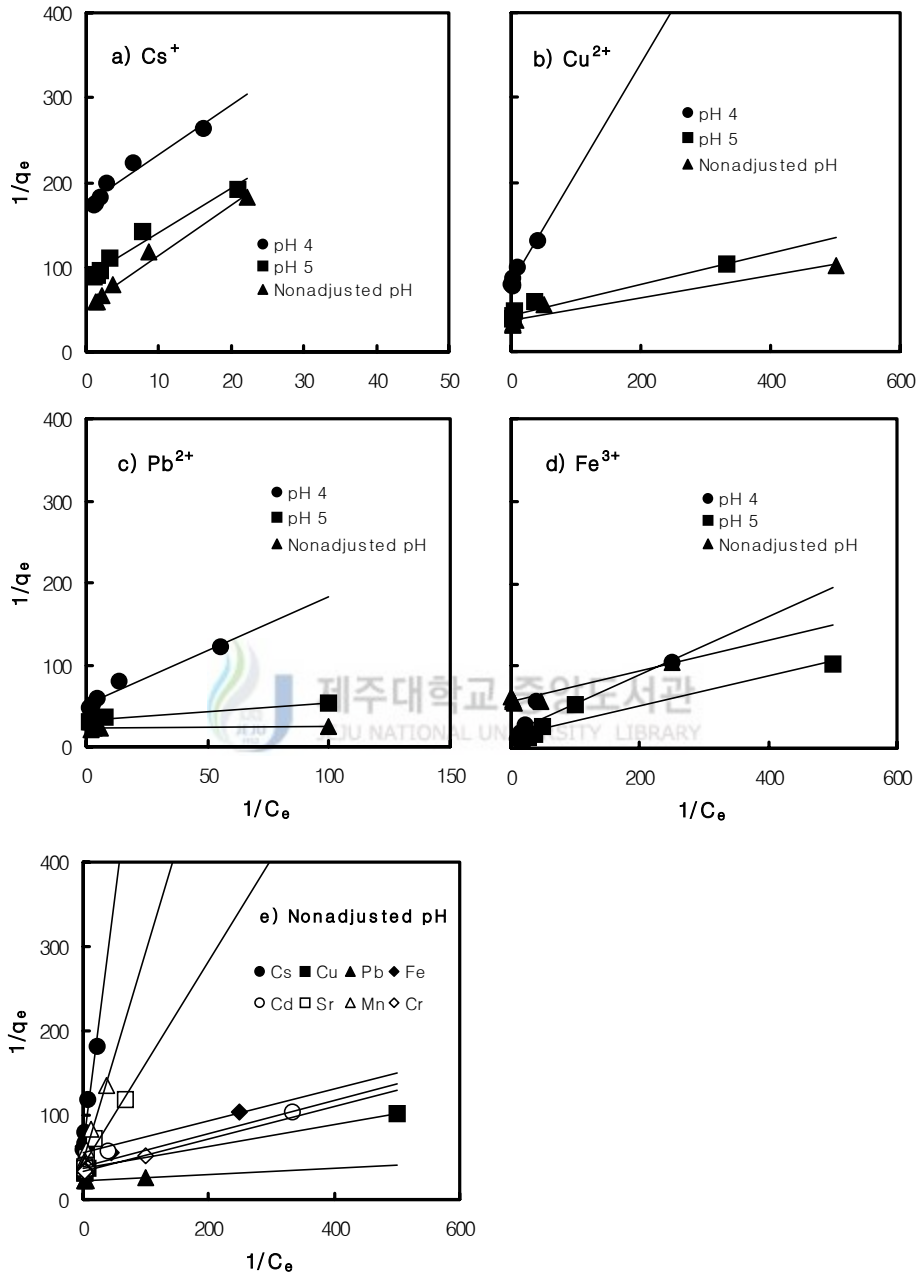


Fig. 16. Langmuir adsorption isotherms of cesium(a), copper(b), lead(c) and iron(d) ions at different pH values, and heavy metals ions at nonadjusted pH(e) for scoria A(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh)

Table 9. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the adsorption of heavy metal ions by scoria A

Heavy metal ion	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	K	1/n	r ²	Q _{max} (mmol/g)	b	r ²
Cs ⁺						
pH 4	0.0060	0.158	0.993	0.0058	29.64	0.946
pH 5	0.0122	0.275	0.990	0.0113	16.88	0.960
Nonadjusted pH	0.0200	0.403	0.987	0.0181	9.42	0.984
Cu ²⁺						
pH 4	0.0137	0.150	0.971	0.0126	60.84	0.956
pH 5	0.0285	0.174	0.972	0.0232	235.26	0.958
Nonadjusted pH	0.0374	0.207	0.978	0.0298	267.30	0.945
Pb ²⁺						
pH 4	0.0238	0.217	0.984	0.0199	36.16	0.960
pH 5	0.0366	0.141	0.992	0.0321	144.03	0.947
Nonadjusted pH	0.0473	0.042	0.996	0.0453	615.01	0.936
Cd ²⁺						
Nonadjusted pH	0.0336	0.203	0.981	0.0259	195.35	0.951
Sr ²⁺						
Nonadjusted pH	0.0327	0.311	0.983	0.0252	32.68	0.957
Mn ²⁺						
Nonadjusted pH	0.0288	0.361	0.985	0.0236	17.01	0.972
Fe ³⁺						
pH 4	0.0339	0.685	0.910	0.0547	51.34	0.873
pH 5	0.0673	0.707	0.953	0.0660	84.04	0.917
Nonadjusted pH	0.0187	0.082	0.504	0.0179	297.12	0.933
Cr ³⁺						
Nonadjusted pH	0.0357	0.194	0.945	0.0296	177.84	0.976

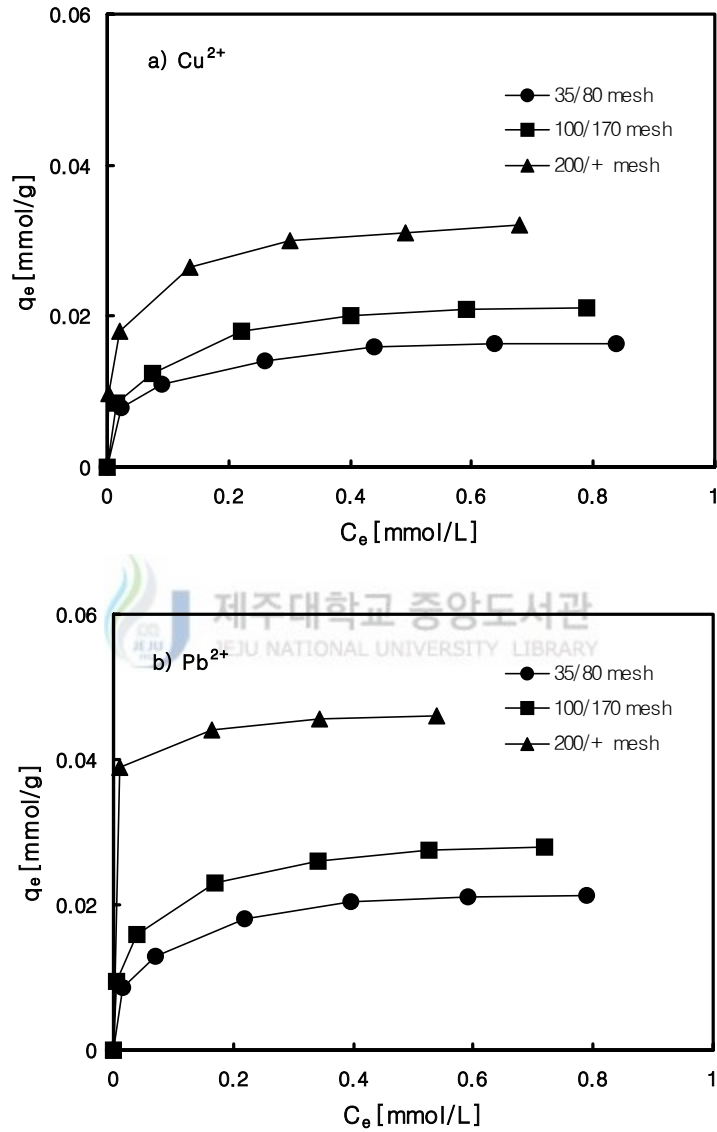


Fig. 17. Adsorption isotherms of copper and lead ions with particle size for scoria A (scoria weight : 5.0g/500mL)

Table 10. Freundlich and Langmuir isotherm parameters with particle size for the adsorption of copper and lead ions by scoria A at nonadjusted pH

Heavy metal ion	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	K	1/n	r ²	Q _{max} (mmol/g)	b	r ²
Cu²⁺						
200/+ mesh	0.0374	0.207	0.978	0.0298	267.30	0.945
100/170 mesh	0.0240	0.247	0.976	0.0199	44.08	0.935
35/80 mesh	0.0181	0.213	0.979	0.0159	42.30	0.947
Pb²⁺						
200/+ mesh	0.0473	0.042	0.996	0.0453	615.01	0.936
100/170 mesh	0.0322	0.224	0.988	0.0251	119.27	0.953
35/80 mesh	0.0243	0.241	0.977	0.020	46.92	0.949

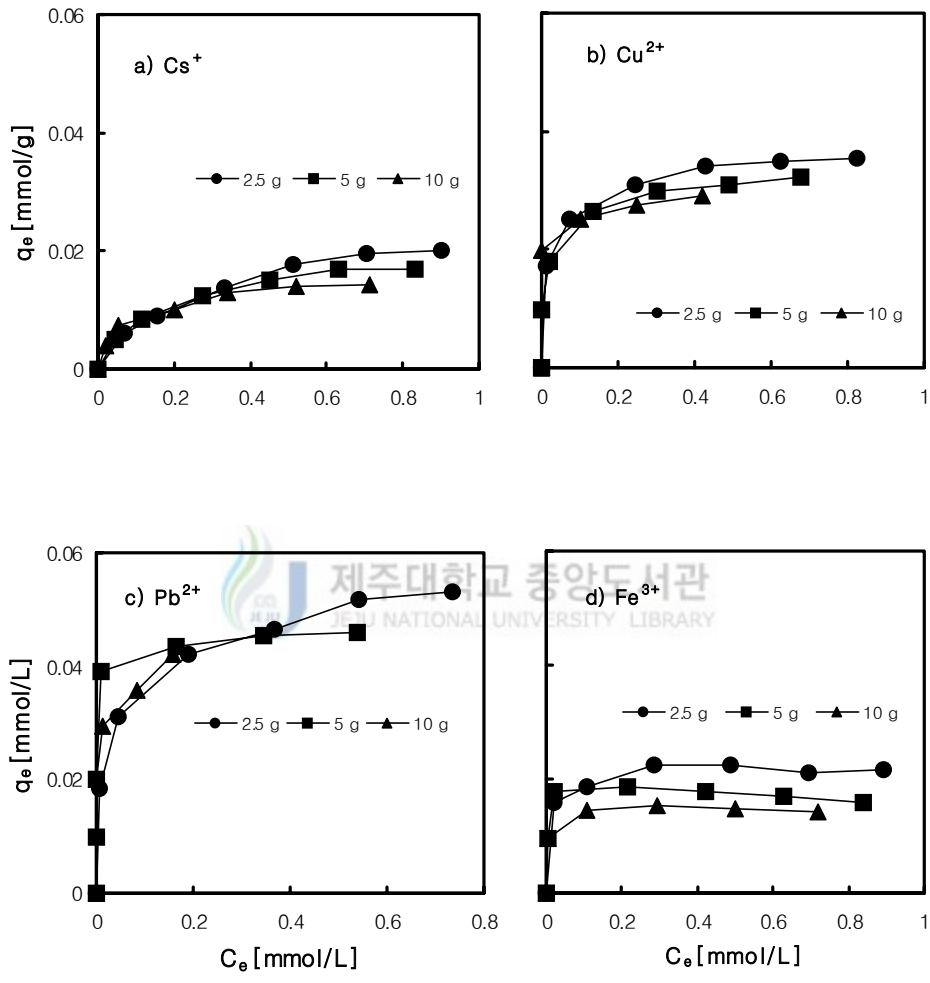


Fig. 18. Adsorption isotherms of cesium(a), copper(b), lead(c) and iron(d) with scoria weight for scoria A at nonadjusted pH (particle size : 200/+ mesh).

Table 11. Freundlich and Langmuir isotherm parameters with scoria weight for the adsorption of heavy metal ions by scoria A at nonadjusted pH

Heavy metal ion	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	K	1/n	r ²	Q _{max} (mmol/g)	b	r ²
Cs⁺						
2.5g	0.0230	0.496	0.987	0.0238	4.66	0.984
5.0g	0.0200	0.403	0.987	0.0181	9.42	0.984
10.0g	0.0165	0.280	0.974	0.0147	17.66	0.937
Cu²⁺						
2.5g	0.0385	0.179	0.984	0.0336	75.73	0.947
5.0g	0.0374	0.207	0.978	0.0298	267.30	0.945
10.0g	0.0299	0.063	0.978	0.0271	2105.37	0.899
Pb²⁺						
2.5g	0.0595	0.232	0.987	0.0473	77.66	0.957
5.0g	0.0473	0.042	0.996	0.0453	615.01	0.936
10.0g	0.0460	0.103	0.957	0.0385	267.26	0.884
Fe³⁺						
2.5g	0.0229	0.086	0.815	0.0218	127.38	0.863
5.0g	0.0187	0.082	0.504	0.0179	297.12	0.933
10.0g	0.0161	0.089	0.816	0.0149	309.01	0.984

나. 흡착속도

중금속 흡착에서 흡착 평형 연구와 더불어 흡착제에 의한 흡착속도도 고려되어야 하는데, 이것은 일반적으로 흡착등온모델은 흡착 평형에 도달하였을 때의 제거 가능한 최대 흡착량과 중금속에 대한 친화도를 제공하지만, 공정에 적용시 장치나 운영비에 직접적인 영향을 미치는 접촉 시간을 결정하는데 필요한 단위 시간당 scoria의 중금속 제거량에 대한 자료는 제공해 주지 못하기 때문이다. 그러므로 중금속 흡착 공정에 사용될 흡착제를 선택하고자 할 때 선택기준으로 흡착속도를 아는 것은 매우 중요할 뿐만 아니라 흡착속도는 흡착제에 의한 중금속의 흡착 메커니즘을 밝히는데도 도움을 줄 수 있다.

Fig. 19는 scoria의 종류에 따른 Cu^{2+} 이온의 흡착 속도실험 결과에서 초기속도법에 의해 흡착속도를 구한 결과를 나타낸 것이다(Fig. 2참조). 그림에서 보여지는 바와 같이 각 scoria에 의한 Cu^{2+} 이온의 흡착속도(단위 시간당 scoria의 단위 무게당 흡착량), r_{ad} 는 초기농도에 대해 Table 12와 같이 나타낼 수 있었다. pH를 조정하지 않은 용액에서 scoria A, B, C, D, E의 Cu^{2+} 이온에 대한 흡착제로서의 능력을 흡착등온식과 흡착속도를 이용하여 비교하여 보면 초기농도 1.0 mmol/L로 10 min 동안 운전할 경우 흡착량을 Table 12의 결과식으로 계산하면 각각 0.0295, 0.0073, 0.0072, 0.0114, 0.0135 mmol/g · min으로써 Table 8에서의 최대흡착량(q_{max})의 값과 거의 비슷한 결과가 얻어졌다. 또한 초기속도법에 의해 구한 각 scoria의 Cu^{2+} 이온의 흡착속도는 초기농도 1.0 mmol/L일 때를 기준으로 비교하여 보면 scoria A의 흡착속도는 0.00295 mmol/g · min으로 다른 scoria의 흡착속도 0.00072~0.00135 mmol/g · min에 비해 2.19~4.09배 빨리 흡착됨을 알 수 있었다. 각 scoria의 pH 변화에 따른 흡착속도를 초기농도 1.0 mmol/L일 때를 기준으로 비교하여 보면 pH를 조정하지 않은 용액에서의 흡착속도는 0.00072~0.00295 mmol/g · min으로 pH 4.0 용액에서의 0.00027~0.00116 mmol/g · min, pH 5.0 용액에서의 0.00061~0.00235 mmol/g · min와 비교하여 각각 2.28~2.71배, 1.07~1.26배 빠르게 흡착되었다.

Fig. 20은 Fig. 4의 pH를 조정하지 않은 용액에서의 중금속 이온의 종류에 따른 흡착속도를 초기속도법에 의해 구한 결과를 나타낸 것이고, 각 중금속 이온의 흡착속도를 초기농도에 대해 Table 13과 같이 나타낼 수 있었다. Cs^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} ,

Cd^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 의 흡착속도를 초기농도 1.0 mmol/L일 때를 기준

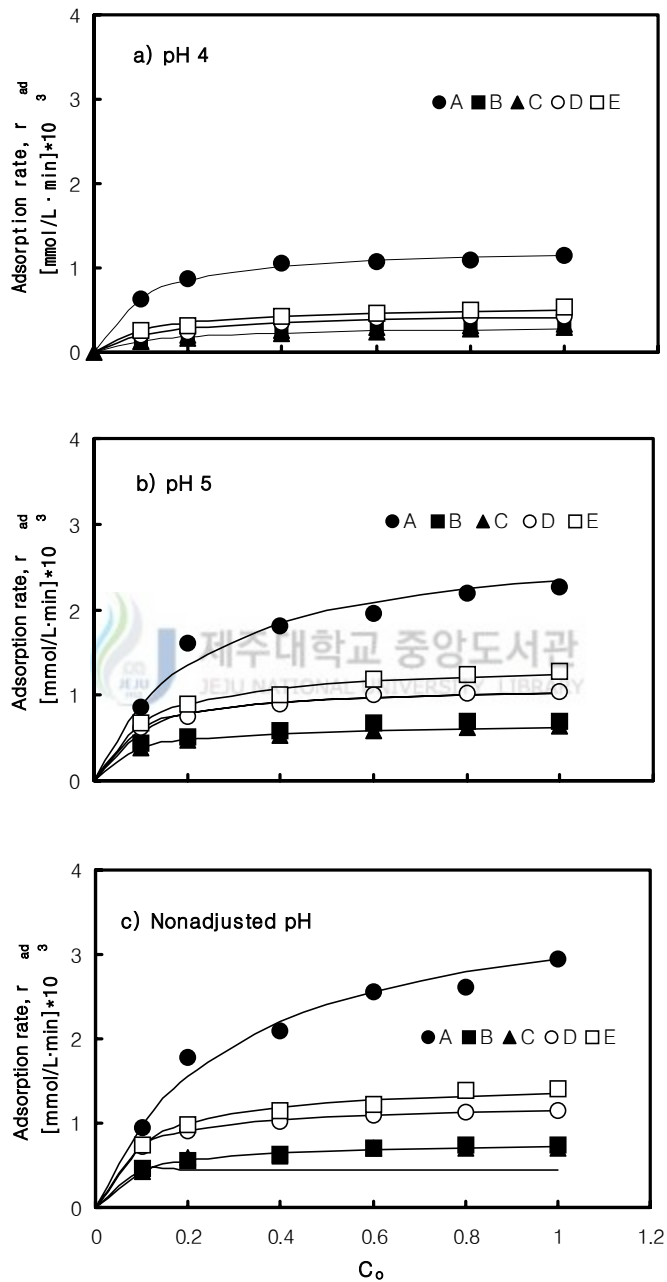


Fig. 19. Comparison of adsorption rate of copper ion among scoria A, B, C, D and E at pH 4(a), 5(b) and nonadjusted pH(c)(scoria weight

: 5.0g/500mL ; scoria size : 200/+ mesh).

Table 12. Adsorption rate of copper ion for scoria A, B, C, D and E at pH 4, 5 and nonadjusted pH

Scoria	Adsorption rate, r_{ad} [mmol/g · min]
A	
pH 4.0	$0.00127C_o / (0.09949 + C_o)$
pH 5.0	$0.00287C_o / (0.22379 + C_o)$
Nonadjusted pH	$0.00379C_o / (0.28680 + C_o)$
B	
pH 4.0	$0.00047C_o / (0.13096 + C_o)$
pH 5.0	$0.00111C_o / (0.08254 + C_o)$
Nonadjusted pH	$0.00122C_o / (0.06949 + C_o)$
C	
pH 4.0	$0.00031C_o / (0.14379 + C_o)$
pH 5.0	$0.00066C_o / (0.07695 + C_o)$
Nonadjusted pH	$0.00078C_o / (0.08175 + C_o)$
D	
pH 4.0	$0.00038C_o / (0.17583 + C_o)$
pH 5.0	$0.00073C_o / (0.06929 + C_o)$
Nonadjusted pH	$0.00078C_o / (0.07256 + C_o)$
E	
pH 4.0	$0.00056C_o / (0.12241 + C_o)$
pH 5.0	$0.00137C_o / (0.10576 + C_o)$
Nonadjusted pH	$0.00148C_o / (0.09904 + C_o)$

으로 비교하여 보면 각각 0.00162, 0.00295, 0.00430, 0.00271, 0.00255, 0.00224, 0.00139, 0.00292 mmol/g · min으로 $Pb^{2+} > Cu^{2+}$, $Cr^{3+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+} > Cs^{+} > Fe^{3+}$ 의 순으로 흡착속도가 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 21은 pH를 조정하지 않은 용액에서의 Cu^{2+} , Pb^{2+} 이온의 입자크기에 따른 흡착속도를 초기속도법에 따라 구한 결과를 나타낸 것이고, 초기농도에 대해 Table 14와 같이 나타낼 수 있었다. 200/+, 100/170, 35/80 mesh에서의 흡착속도를 초기농도 1.0 mmol/L일 때를 기준으로 비교하여 보면 Cu^{2+} 이온의 경우 각각 0.00295, 0.00167, 0.00130 mmol/g · min이고, Pb^{2+} 이온의 경우 각각 0.00430, 0.00252, 0.00194 mmol/g · min으로 200/+ mesh의 입자는 100/170 및 35/80 mesh의 입자보다 Cu^{2+} 이온의 경우 각각 1.77배, 2.27배, Pb^{2+} 이온의 경우 각각 1.71배, 2.22배 빠르게 흡착됨을 알 수 있었다.



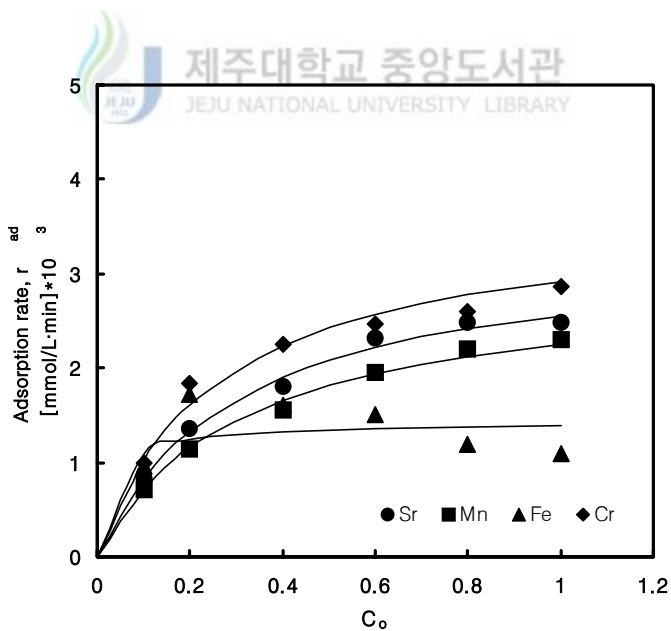
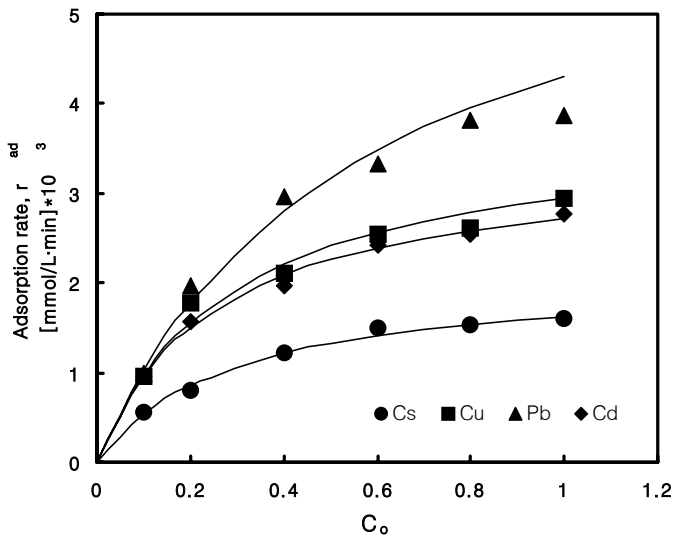


Fig. 20. Comparison of adsorption rate of heavy metal ions for scoria A at nonadjusted pH (scoria weight : 5.0g/500mL ; scoria size : 200/+ mesh).

Table 13. Adsorption rate of heavy metal ions for scoria A at nonadjusted pH

Heavy metal ion	Adsorption rate, r_{ad} [mmol/g · min]
Cs ⁺	$0.00207C_o/(0.28168 + C_o)$
Cu ²⁺	$0.00379C_o/(0.28680 + C_o)$
Pb ²⁺	$0.00665C_o/(0.54774 + C_o)$
Cd ²⁺	$0.00339C_o/(0.25101 + C_o)$
Sr ²⁺	$0.00332C_o/(0.29985 + C_o)$
Mn ²⁺	$0.00294C_o/(0.31060 + C_o)$
Fe ³⁺	$0.00143C_o/(0.03157 + C_o)$
Cr ³⁺	$0.00366C_o/(0.25354 + C_o)$

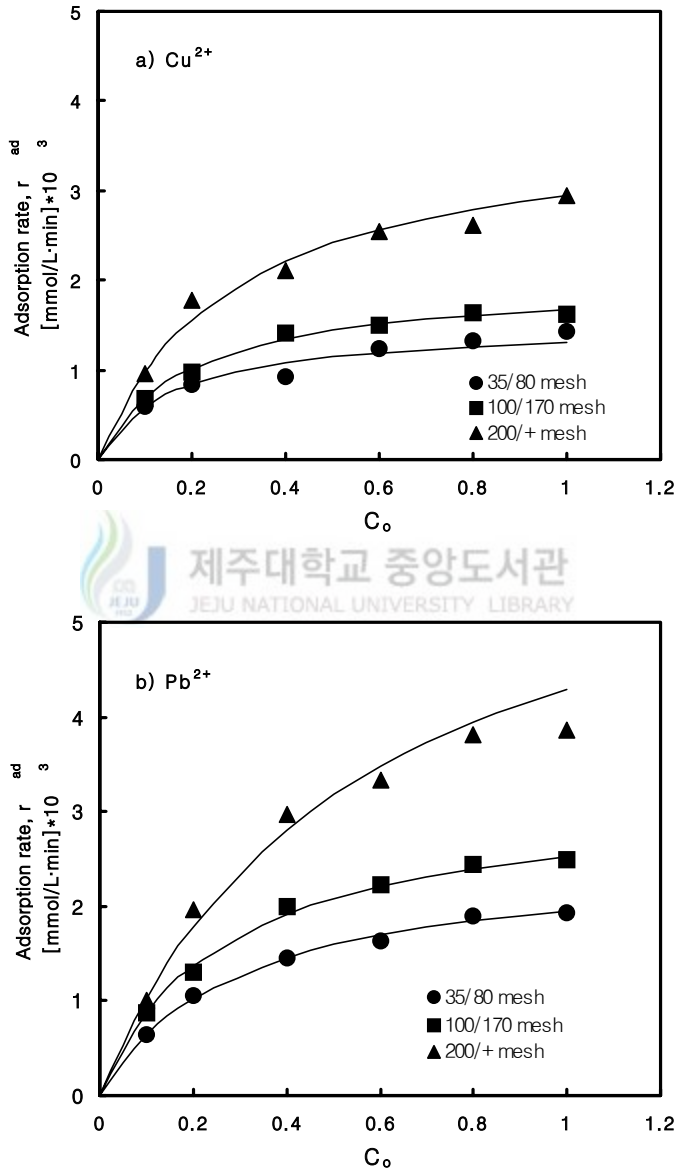


Fig. 21. Comparison of adsorption rate of copper(a) and lead(b) ions with particle size for scoria A at nonadjusted pH

(scoria weight : 5.0g/500mL).

Table 14. Adsorption rate of copper and lead ions with particle size for scoria A at nonadjusted pH

Heavy metal ion	Adsorption rate, r[mmol/g · min]
Cu^{2+}	
200/+ mesh	$0.00379C_o/(0.28680 + C_o)$
100/170 mesh	$0.00200C_o/(0.19603 + C_o)$
35/80 mesh	$0.00151C_o/(0.15949 + C_o)$
Pb^{2+}	
200/+ mesh	$0.00665C_o/(0.54774 + C_o)$
100/170 mesh	$0.00321C_o/(0.26845 + C_o)$
35/80 mesh	$0.00251C_o/(0.29065 + C_o)$



다. 유효확산계수

흡착제 입자내에는 micropore(작은 세공)에서 macropore(큰 세공)에 이르기까지 여러 가지 세공이 있다. 이들의 물리적, 화학적 성질은 입자내 전역에서 일정하다고 보기는 어려우며, 국소적 값은 각기 다르다. 이 경우 물질 이동기구가 대단히 복잡하므로 일반적으로 흡착제를 균일한 물질로 가정하고 그와 같은 조건에서 얻어지는 확산계수를 유효확산계수라고 한다. 유효확산계수 D_L 은 흡착제 입자의 기공도, 기공의 지름, 굴곡도 및 확산물질의 성질에 좌우된다. 일반적으로 Boyd 등(1947b)에 의한 회분식 반응기 해석방법인 확산저항이론을 적용하여 용액 중에 들어 있는 중금속 이온이 흡착제의 입자 내로의 확산과정을 고찰해 보면 흡착과정은 액층 경막확산과 입자내 세공확산 및 흡착반응의 3단계로 생각할 수 있다. 여기서 흡착반응이 매우 빠르게 일어난다고 가정하면 세공확산저항과 액층 경막확산저항이 총괄 흡착속도를 지배하게 된다고 할 수 있다. 또한 Boyd 등(1947b), Helfferich(1962) 및 Weber와 Morris(1972)는 일반적으로 물질전달저항이 무시할 정도로 충분히 교반을 해줄 경우에는 액층 경막저항이 무시되고 세공확산이 율속단계가 된다고 하였으며, Boyd 등(1947a)은 초기단계 즉, $F(t) \leq 0.05$ 일 때는 $F(t)$ 는 식(7)과 같은 근사식으로 나타낼 수 있다고 하였다.

$$F(t) = q_t/q_e = (6/R)(D_L t/\pi)^{1/2} = k(t)^{1/2} \quad (8)$$

여기서 R 은 scoria의 입자 반경을 나타낸다.

따라서 세공확산이 율속일 경우에는 식(8)의 q_t 와 $(t)^{1/2}$ 간의 관계를 도시하면 직선관계가 얻어지게 된다.

Crank(1975)와 Weber(1972)는 흡착실험에서 물질수지로부터 속도상수 k 가 $k > 1$ 이면 세공내 흡착이 일어나는 대신 표면흡착이 일어나고 $0 < k < 1$ 인 경우에는 세공내에 흡착이 일어난다고 하였으며, 또한 Boyd 등(1947b)은 흡착단계에서 경막확산저항이나 시료의 세공확산저항이 지배적일 경우에는 k 값이 시간과 일정한 관계가 있다고 하였다. 즉, 속도상수 k 가 크면 대체로 흡착에 요하는 시간이 짧고 흡착반응은 주로 외부표면에서만 일어나며, 반대로 세공내 확산과 같은 긴 시간이 요하는 경우에는 k 값이 적은 것으로 알려져 있다.

Fig. 22과 23은 pH를 조정하지 않은 용액에서 scoria A, B, C, D, E에 대해

Cu^{2+} 이온의 초기농도를 달리 하였을 경우와 scoria A에 대해 각 중금속 이온의 초기농도를 달리 하였을 경우에 얻어진 Fig. 2와 4의 결과를 식(8)에 의거 도시한 결과 평형도달을 q_t/q_e 가 0.2이하에서는 좋은 직선 관계가 얻어 졌다. 이 영역에서의 기울기(k)와 기울기로부터 계산한 유효확산계수를 Table 15과 16에 도시하였다. 표에서 보여지는 바와 같이 $0 < k < 1$ 인 영역에 있으므로 흡착속도를 지배하는 것은 scoria 표면에서 보다는 세공내에서 즉, 세공내에로의 확산이 율속단계라고 추정할 수 있었다. 이러한 결과는 수용액으로부터 용질을 흡착하는 경우 흡착제 표면으로의 물질전달 저항은 무시되며, 내부 확산저항이 일반적으로 전달과정을 지배하는 것으로 알려진 사실과 잘 일치하였다.

유효확산계수의 농도 의존성을 검토하기 위하여 scoria의 종류와 중금속 이온의 종류에 대해 유효확산계수를 초기농도 및 평형농도 변화에 대해 각각 Fig. 24, 25와 Fig. 26, 27에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 유효확산계수는 초기농도 변화와 평형농도에 대해 거의 직선관계를 가지고 있음을 알 수 있었다.



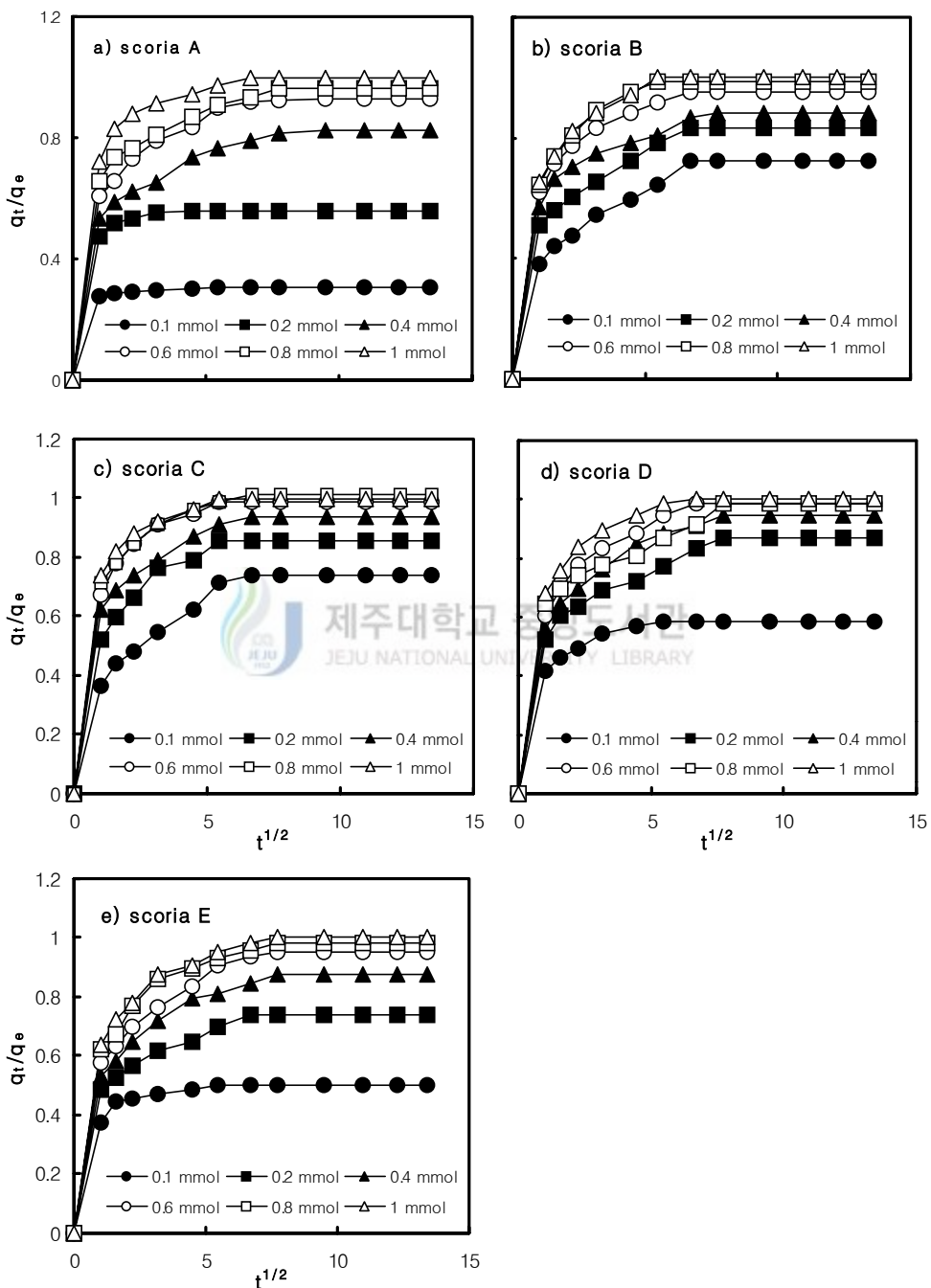
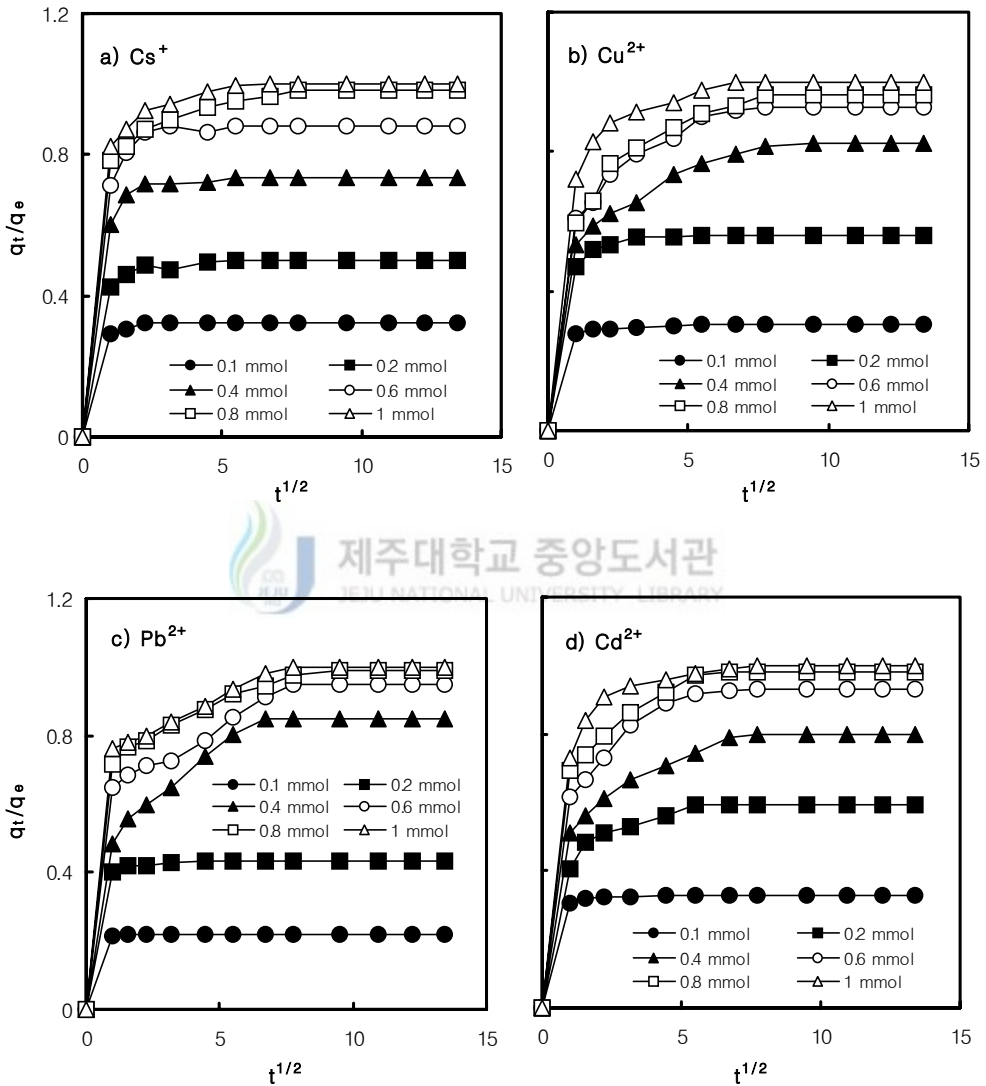


Fig. 22. Relationship of q_t/q_e and $t^{1/2}$ with initial concentration of copper ion

for scoria A(a), B(b), C(c), D(d) and E(e) at nonadjusted pH
 (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).



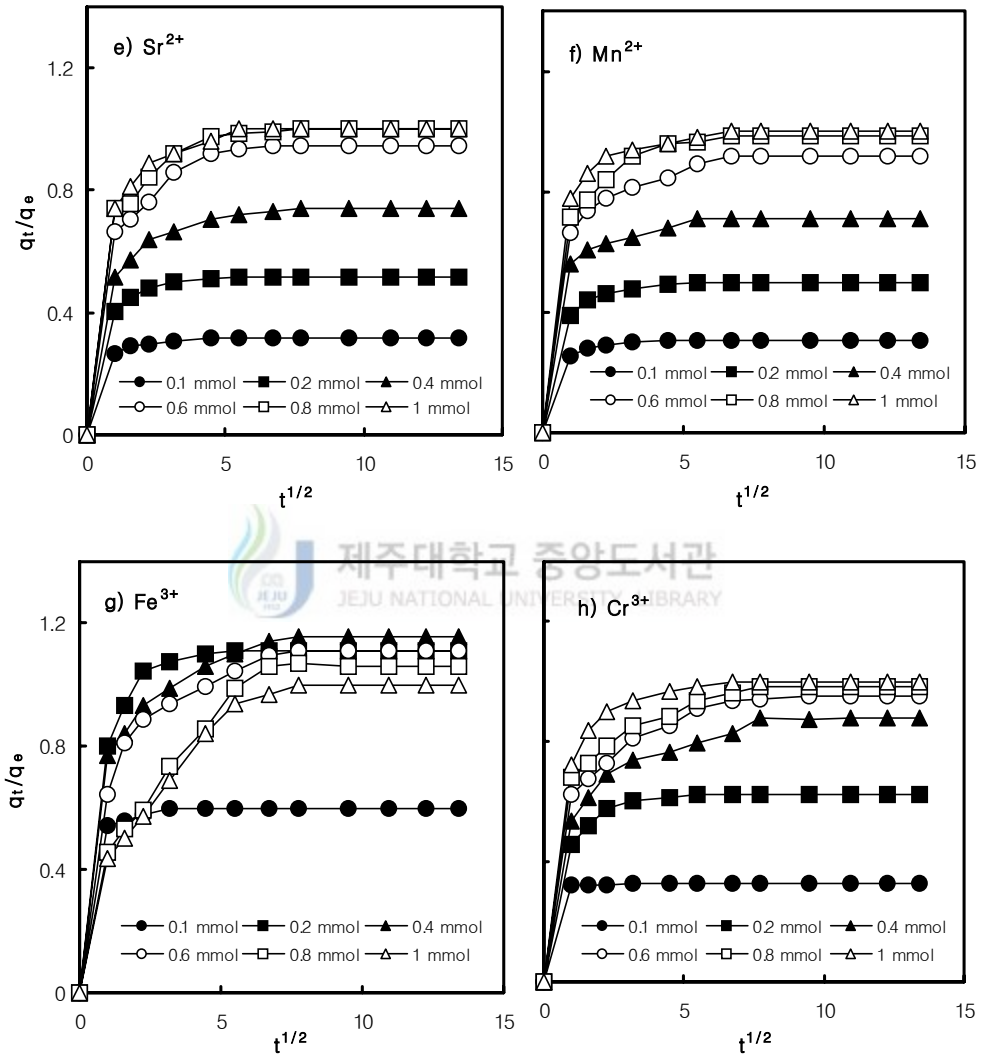


Fig. 23. Relationship of q_t/q_e and $t^{1/2}$ with initial concentration of heavy metal ion for scoria A at nonadjusted pH(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).

Table 15. Effective diffusion coefficient as function of initial solution concentration of copper ion with the scoria species at nonadjusted pH

Scoria	Initial concentration (mmol/L)	k	D _L (cm ² /sec)	Scoria	Initial concentration (mmol/L)	k	D _L (cm ² /sec)
A	0.1	0.2656	3.32x10 ⁻¹⁰	D	0.1	0.4167	8.18x10 ⁻¹⁰
	0.2	0.4750	1.06x10 ⁻⁹		0.2	0.4621	1.01x10 ⁻⁹
	0.4	0.5563	1.46x10 ⁻⁹		0.4	0.5606	1.48x10 ⁻⁹
	0.6	0.6125	1.77x10 ⁻⁹		0.6	0.6061	1.73x10 ⁻⁹
	0.8	0.6625	2.07x10 ⁻⁹		0.8	0.6439	1.95x10 ⁻⁹
	1.0	0.7250	2.48x10 ⁻⁹		1.0	0.6818	2.19x10 ⁻⁹
B	0.1	0.3810	6.83x10 ⁻¹⁰	E	0.1	0.3750	6.62x10 ⁻¹⁰
	0.2	0.5119	1.23x10 ⁻⁹		0.2	0.4875	1.12x10 ⁻⁹
	0.4	0.5714	1.54x10 ⁻⁹		0.4	0.5313	1.33x10 ⁻⁹
	0.6	0.6190	1.80x10 ⁻⁹		0.6	0.5750	1.56x10 ⁻⁹
	0.8	0.6429	1.95x10 ⁻⁹		0.8	0.6250	1.84x10 ⁻⁹
	1.0	0.6548	2.02x10 ⁻⁹		1.0	0.6375	1.91x10 ⁻⁹
C	0.1	0.3590	6.07x10 ⁻¹⁰				
	0.2	0.5128	1.24x10 ⁻⁹				
	0.4	0.6154	1.78x10 ⁻⁹				
	0.6	0.6667	2.09x10 ⁻⁹				
	0.8	0.7051	2.34x10 ⁻⁹				
	1.0	0.7308	2.51x10 ⁻⁹				

Table 16. Effective diffusion coefficient as function of initial solution concentration of each heavy metal ion for scoria A at nonadjusted pH

Heavy metal ion	Initial concentration (mmol/L)	k	D _L (cm ² /sec)	Heavy metal ion	Initial concentration (mmol/L)	k	D _L (cm ² /sec)
Cs ⁺	0.1	0.2941	4.07x10 ⁻¹⁰	Sr ²⁺	0.1	0.2667	3.35x10 ⁻¹⁰
	0.2	0.4235	8.45x10 ⁻¹⁰		0.2	0.4037	7.68x10 ⁻¹⁰
	0.4	0.6018	1.71x10 ⁻⁹		0.4	0.5185	1.27x10 ⁻⁹
	0.6	0.7118	2.39x10 ⁻⁹		0.6	0.6444	1.96x10 ⁻⁹
	0.8	0.7823	2.88x10 ⁻⁹		0.8	0.7037	2.33x10 ⁻⁹
	1.0	0.8235	3.19x10 ⁻⁹		1.0	0.7407	2.58x10 ⁻⁹
Cu ²⁺	0.1	0.2656	3.32x10 ⁻¹⁰	Mn ²⁺	0.1	0.2542	3.04x10 ⁻¹⁰
	0.2	0.4750	1.06x10 ⁻⁹		0.2	0.3875	7.07x10 ⁻¹⁰
	0.4	0.5563	1.46x10 ⁻⁹		0.4	0.5583	1.47x10 ⁻⁹
	0.6	0.6125	1.77x10 ⁻⁹		0.6	0.6625	2.07x10 ⁻⁹
	0.8	0.6625	2.07x10 ⁻⁹		0.8	0.7167	2.42x10 ⁻⁹
	1.0	0.7250	2.48x10 ⁻⁹		1.0	0.7792	2.85x10 ⁻⁹
Pb ²⁺	0.1	0.2157	2.19x10 ⁻¹⁰	Cr ³⁺	0.1	0.3207	4.84x10 ⁻¹⁰
	0.2	0.4022	7.62x10 ⁻¹⁰		0.2	0.4590	9.92x10 ⁻¹⁰
	0.4	0.4848	1.11x10 ⁻⁹		0.4	0.5344	1.35x10 ⁻⁹
	0.6	0.6474	1.97x10 ⁻⁹		0.6	0.6230	1.83x10 ⁻⁹
	0.8	0.7174	2.42x10 ⁻⁹		0.8	0.6820	2.19x10 ⁻⁹
	1.0	0.7609	2.73x10 ⁻⁹		1.0	0.7213	2.45x10 ⁻⁹
Cd ²⁺	0.1	0.3051	4.38x10 ⁻¹⁰				
	0.2	0.4047	7.71x10 ⁻¹⁰				
	0.4	0.5119	1.23x10 ⁻⁹				
	0.6	0.6169	1.79x10 ⁻⁹				
	0.8	0.6915	2.25x10 ⁻⁹				
	1.0	0.7288	2.50x10 ⁻⁹				

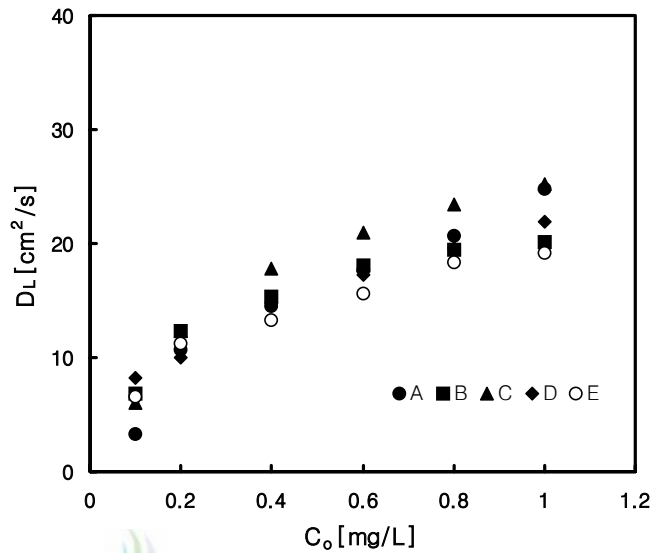


Fig. 24. Dependence of initial concentration of copper ion on effective diffusion coefficient among scoria species at nonadjusted pH (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).

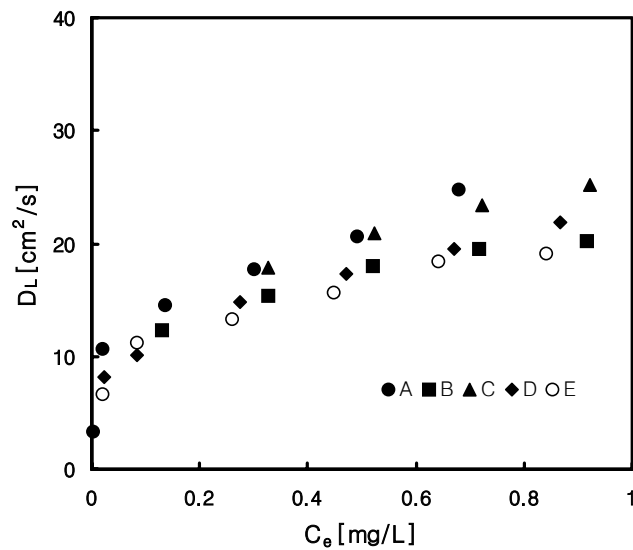


Fig. 25. Dependence of equilibrium concentration of copper ion on effective diffusion coefficient among scoria species at nonadjusted pH.

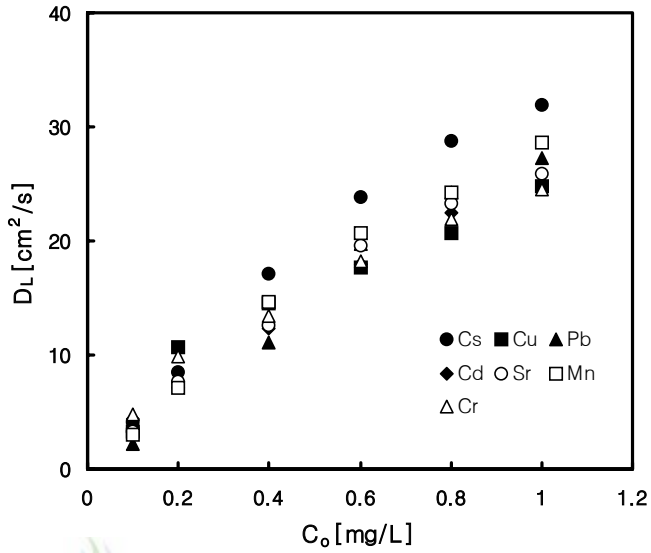


Fig. 26. Dependence of initial concentration of heavy metal ions on effective diffusion coefficient among heavy metal ions at nonadjusted pH (scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).

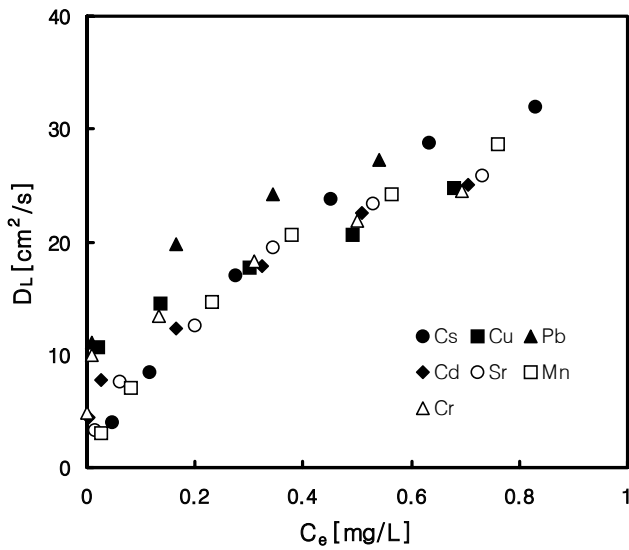


Fig. 27. Dependence of equilibrium concentration of heavy metal ions on

effective diffusion coefficient among heavy metal ions

(scoria weight : 5.0g/500mL ; particle size : 200/+ mesh).

IV. 결 론

본 연구는 화산 지역이라는 제주도의 지형학적 특성 때문에 다량 산재해 있는 scoria를 천연 부존자원의 활용이라는 측면에서 중금속 흡착제로서의 이용 가능성을 검토하기 위하여 대표적으로 제주시 봉개 지역(A), 북제주군 한림읍 상명 지역(B), 북제주군 한림읍 금악 지역(C), 남제주군 안덕면 동광 지역(D), 북제주군 구좌읍 송당 지역(E) 등 5개 지역에서 scoria를 채취하여 이들 scoria를 사용하여 Cs^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 등의 중금속 이온에 대해 흡착 특성을 체계적으로 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Scoria-중금속계가 평형 상태에 도달하는 시간은 60분 정도에 이르러 평형 흡착량에 도달하였고, 초기 중금속 이온의 농도가 높을수록 중금속 이온의 제거율은 낮아지나 단위 무게당 흡착량은 증가하였다.

2) Scoria의 종류에 따른 중금속 이온의 흡착량은 $A > E > D > B > C$ 의 순이었는데, 이는 양이온 치환용량(CEC) $6.12 \text{ meq}/100\text{g} > 4.35 \text{ meq}/100\text{g} > 4.12 \text{ meq}/100\text{g} > 3.36 \text{ meq}/100\text{g} > 3.08 \text{ meq}/100\text{g}$ 및 표면적 $99 \text{ m}^2/\text{g} > 88 \text{ m}^2/\text{g} > 81 \text{ m}^2/\text{g} > 53 \text{ m}^2/\text{g} > 32 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 같은 경향이였다. 즉 CEC 또는 표면적이 높을수록 중금속 이온의 흡착량은 증가하였다.

3) 중금속 이온의 종류에 따른 scoria의 중금속 이온 흡착량은 scoria의 흡착 부위와 중금속 이온간의 선택성, 각 중금속 이온의 반경, 수화 이온의 반경 및 수화 에너지의 복합적인 상호 작용에 의해 $Pb^{2+} > Cu^{2+}$, $Cr^{3+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+}$, Cs^+ 의 순이였다.

4) Scoria의 입자 크기가 작을수록 표면적이 증가하고 흡착 부위로의 확산 거리가 짧아져 중금속 이온의 흡착량 및 흡착속도가 증가하는 것으로 나타났다.

5) Scoria의 중금속 이온 흡착량은 scoria의 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) 혼합 중금속 이온 용액에서 중금속 이온의 흡착량은 단일 용액에서와 비교할 때 동일 이온에 대해서는 크게 감소하였으나, 흡착된 이온의 총량은 증가하였다. 특히 흡착능이 낮은 Cs^+ , Mn^{2+} 이온은 흡착이 거의 일어나지 않았다.

8) Scoria의 혼합 중금속 이온 용액에서 중금속 이온 사이의 흡착량은 Fe^{3+} 이온을 제외하고 단일 용액에서와 같은 경향을 보였으며, Fe^{3+} 이온은 단일 용액에서의 흡착능과 비교해 혼합 용액에서는 pH의 증가로 수산화 침전 반응에 기인하여 높은 흡착량을 나타내었다.

9) 중금속 이온의 흡착 실험에서 얻어진 흡착 평형관계는 Fe^{3+} 이온을 제외하고 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 표현할 수 있으나 Freundlich식이 보다 나은 적합성을 보였다.

10) 초기속도법에 의해 구한 scoria의 종류, 중금속 이온의 종류 및 scoria의 입자의 크기 사이의 흡착속도는 이들 요인에 따른 중금속 흡착능과 같은 결과가 얻어졌다. 즉 흡착속도가 클수록 흡착능은 크게 나타났다. 또한 흡착속도를 지배하는 것은 scoria의 표면에서 보다는 세공내로의 확산이 율속단계라고 추정할 수 있었다.

11) 유효확산계수는 초기 중금속 이온의 농도와 평형농도에 대해 거의 직선성을 나타냄을 알 수 있었다.

V. 참고 문헌

- 감상규, 김덕수, 이민규, 1999, 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 2가 중금속 이온 제거능의 비교 · 검토, 한국환경과학회지, 8(3), 인쇄중.
- 강영주, 오탈문, 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(3), 75~80.
- 안갑환, 서근학, 1995, 폐효모에 의한 중금속 제거에 관한 연구, 화학공학의 이론과 응용, 1(2), 841~844.
- 유정근, 홍성창, 김인기, 고경민, 이시진, 1997, 석탄회의 중금속 흡착제어특성에 관한 연구, 대한환경공학회지, 19(5), 651~660.
- 이강진, 김건중, 안화승, 1991, 합성 제올라이트의 양이온교환 및 확산특성, 인하대학교 산업기술연구소논문집, 19, 245~254.
- 이민규, 강정환, 강영주, 1992, 감태폐수의 송이 여과층 높이에 따른 여과속도와 용양인자에 관한 연구, 화학공학, 30(6), 731~737.
- 이민규, 서정호, 감상규, 이동환, 오영희, 1997, 해양 갈조류를 생물흡착제로 이용한 납흡착 특성 연구, 한국환경과학회지, 6(5), 531~539.

윤정수, 1991, 북제주군 지역 기생화산(오름)에 관한 학술조사 보고서, 북제주군, 84 pp.

정석희, 감상규, 이민규, 1993, 생물질재료에 의한 중금속 흡착에 관한 연구, 1993, 한국환경과학회지, 2(4), 357~365.

최용곤, 1998, 이온교환법에 의한 질산성 질소의 제거, 동의대학교 박사학위논문, pp 72~74.

Blanchard, G., M. Maunaye and G. Martin, 1984, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, Water Res., 18, 1501~1507.

Breck, D.W., 1974, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York.
Boyd, G.E., A.W. Adamson and L.S. Meyers, Jr., 1947b, The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolites(I), J. Amer. Chem. Soc., 69, 2818.



Boyd, G.E., J. Schubert and A.W. Adamson, 1947a, The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolites(II): Kinetics, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2836.

Chang, S.Y., J.C. Liu, 1986, Effects of cadmium(II) and copper(II) on a biofilm system, J. Environ. Eng., 112(10), 94~104.

Crank, J., 1975, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, London, 349pp.

EPA, 1991, Recovery of metals from sludges and wastewaters, EPA/600/S2-91/041, 548-028/40080, No. 127.

Gregg, S.J. and K.S.W. Sing, 1982, Adsorption, Surface Area and Porosity,

2nd ed., Academic Press, London.

Helferich, F., 1962, Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, pp 584~587.

Hogler, H., E. Ralf and R.D. Wilken, 1993, Accumulation of mercury(II) and methyl mercury by microbial biofilms, *Water Res.*, 27(2), 237~242.

Holan, Z.R. and B. Volesky, 1994, Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, *Biotechnol. Bioeng.*, 43, 1001~1009.

Horikoshi, T., A. Nakajima and T. Sakaguchi, 1981, Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. XIX. Accumulation of uranium by microorganism, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 12, 90~96.

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(1), 11~23.

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(3), 181~190.

Kimura, M., H. Yamashida and J. Komata, 1986, Use of green tea as an adsorbent of several metal ions in water, *Bunseki Kagaku*, 305, 400~405.

Larsen, V.J. and H.H. Schierup, 1981, The use of straw for removal of heavy metals from waste water, *J. Environ. Qual.*, 10, 188~193.

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(6), 936~943.
- Matsuda, A. and R. Notoya, 1982, Thermodynamical empirical rules for solvation of monoatomic cations, Research Institute for Catalysis, Hokkaido University.
- Mattuschka, B. and G. Straube, 1993, Biosorption of metals by a waste biomass, J. Chem. Tech. Biotechnol., 58, 57~63.
- Miyamoto, T., M. Sugitani, H. Ito, T. Kondo and H. Inakaki, 1978, Interaction of wool keratine and its derivatives with heavy metal ions. I. Preparation and properties of crosslinked keratine gels, J. Soc. Fiber Sci. Tech., Japan, 34, T16~T23.
- Murakami, Y. et al., 1981, New developments in zeolite science and technology, Proceedings of 7th International Zeolite Conference, Tokyo, August 17~22.
- 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.
- Randall, J.M., R.L. Bermann, V. Garrett and A.C. Waiss, Jr., 1974, Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions, Forest Proc. J., 24, 80~84.
- Schreeder, E.D., 1977, Water and Wastewater Treatment, McGraw-Hill,

New York.

Shannon, R.D., 1976, Acta Crystallogr., Sect. A., 32, 751.

Thomas, E.H. and P.D. Drew, 1989, Metal finishing and processing, WPCF, 61(6), 897-901.

Volesky, B., 1990, Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, Boca Raton, FL., 11 pp.

Volesky, B., H.A. May-Philips and Z.R. Holan, 1993, Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*, Biotechnology & Bioengineering, 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.

Weber, W.T., Jr., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley, New York.

감사의 말씀

이 논문과 함께 하셨던 모든 분들께 먼저 감사드립니다. 늦어도 시작할 수 있다는 용기를 가지고 싶었던 저에게 모자람 없는 가르침을 주셨던 감상규 지도 교수님, 앞선 가르침으로 논문을 심사하신 이기호·이용두 교수님, 제자를 길러내는 기쁨으로 항상 즐거우신 환경공학과 오윤근·허목·허철구·조은일 교수님, 송이의 X-선 회절 분석을 해주신 전북대 화학교육과 안병준 교수님, 자문을 주셨던 부경대학교 화학공학과 이민규 교수님, 송이를 채취하여 주신 (주)스코리아 산업의 박광열 사장님, 끝없는 배움을 권하시는 아남학원 강영민 이사장님, 흔쾌히 시간을 허락해주신 제주공업고등학교 강찬근 교장 선생님, 넉넉하지 않은 시간 속에서도 객관적이고 신뢰성 있는 자료를 얻을 수 있게 실험 재료 준비와 실험에 협조해 준 안이선, 현성수·고병철 대학원생, 분석실험실 내의 모든 학생 등 관계하신 분들의 보이는 도움이 있었기에 저의 작업이 순조롭게 끝날 수 있었습니다.

저에게 이 논문은 연구라는 끝이 보이지 않는 작업을 잠시나마 접할 수 있었던 좋은 기회였습니다. 작은 욕심으로 시작하여 쌓인 일 더미 속에서 계속 해나가야 되는 과정의 어려움은 있었지만 쉬지 않는 아버지의 모습이 커나가는 우리 아이들에게 성장의 자극이 되지 않을까, 뭔가 색다른 삶의 지표를 묵묵히 보여줄 수 있지 않을까 생각했었고, 무엇보다 저 자신과의 약속을 깨고 싶지 않았습시다.

염려스러운 마음 티내지 않고 오히려 격려의 말로 힘을 실어준 아내, 이 논문의 결과를 저만큼 기뻐하며 함께 하는 아이들, 크게 기뻐하며 정겹게 다가오는 동료 교사들, 태어나서 지금까지 좌절하지 않고 모든 어려움을 이기게 해주신 나의 한 분께 온 마음을 빌어 고마움을 전합니다.

관심 정도에 머물러 있었던 ‘환경’을 몇 년 동안 실질적으로 접하면서 이제 ‘환경’은 관심이 아니라 하나의 의식으로 자리 잡았습니다. 투명할 정도의 맑은 땅을 다음 세대에게 부끄럼 없이 넘겨줄 수 있는 많은 연구 방안이 나오기를 더불어 기원해 봅니다.

마지막으로 옆에서 지켜줬던 모든 분들의 따스한 눈빛이 있어 연구라는 것이 학문과 함께 한다면 보다는 사람과 함께 하는 행복한 길임을 느낄 수 있는 소중한 시간이었습니다.