



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

2011年 2月
博士學位論文

낙엽을 이용한 중금속 이온의
제거에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

魏 煥

낙엽을 이용한 중금속 이온의
제거에 관한 연구

A Study on the Removal of Heavy Metal Ions by Leaves

2011年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

魏 煥

낙엽을 이용한 중금속 이온의
제거에 관한 연구

指導教授 崔炯一

이 論文을 工學博士學位 申請論文으로 提出함

2010年 10月

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

魏 煥

魏 煥의 博士學位論文을 認准함

委員長	朝鮮大學校 教授	鄭 京 勳 印
委 員	朝鮮大學校 教授	申 大 允 印
委 員	朝鮮大學校 教授	朴 天 永 印
委 員	光州廣域市 保健環境研究院 部長	白 桂 辰 印
委 員	朝鮮大學校 教授	崔 炯 一 印

2010年 12月

朝鮮大學校 大學院

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	v
ABSTRACT	viii
I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	3
1. 문헌 고찰	3
2. 흡착	4
3. 흡착식	11
4. 고정층 흡착탑 내의 물질전달	15
5. 중금속	18
6. Tannin	20
7. 용수 등 중금속 허용기준	23
III. 실험방법 및 재료	27
1. 시약 및 재료	27
1) 중금속 용액의 조제	27
2) 낙엽	27
2. 실험방법	27
1) Tannin 함량	27
2) 낙엽별 중금속이온 농도에 따른 제거능	28
3) 낙엽의 중금속 흡착용량	28
4) 온도에 따른 중금속 이온 제거	28
5) 중금속 이온의 존재형태	29
3. 분석기기	30
IV. 결과 및 고찰	31
1. 낙엽별 중금속 이온 제거	31

2. 낙엽별 중금속 흡착용량	38
3. 온도와 중금속이온 농도에 따른 제거	46
1) Cd 제거	46
2) Pb 제거	49
3) T-Cr 제거	52
4) Cr ⁶⁺ 제거	55
4. 등온 흡착식	58
5. 흡착 속도	70
1) 감나무 낙엽의 Cd과 Pb흡착	70
2) 플라타너스 낙엽의 T-Cr과 Cr ⁶⁺ 흡착	74
6. 흡착 열역학 특성	78
7. Tannin의 중금속 흡착	85
8. 낙엽 중의 중금속 존재형태	87
 V. 결 론	 90
 REFERENCES	 92

List of Tables

Table 1. Comparison of physical adsorption and chemical adsorption	6
Table 2. Various isotherm models for single component	12
Table 3. External film mass transfer coefficient for the fixed bed adsorber ...	13
Table 4. The physical properties of heavy metals	20
Table 5. Water quality criteria for heavy metals	23
Table 6. The criteria of heavy metals of contamination on soil	24
Table 7. The criteria of heavy metals of agricultural products	24
Table 8. The criteria of heavy metals in fertilizer	25
Table 9. The criteria of heavy metals in by-product of fertilizer	25
Table 10. The effluent standard for heavy metals in leachate from reclaiming facilities	25
Table 11. The criteria of heavy metals in designated waste	26
Table 12. The effluent standard for heavy metals in waste water	26
Table 13. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of Cd onto Persimmon leaves	59
Table 14. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of Pb onto Persimmon leaves	63
Table 15. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of T-Cr onto Platanus leaves	66
Table 16. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of Cr ⁶⁺ onto Platanus leaves	69
Table 17. Parameters and corelation coefficient on different two kinetic models of Cd	73
Table 18. Parameters and corelation coefficient on different two kinetic models of Pb	73
Table 19. Parameters and corelation coefficient on different two kinetic models of T-Cr	77

Table 20. Parameters and corelation coefficient on different two kinetic models of Cr ⁶⁺	77
Table 21. Thermodynamic parameter in the adsorption of Cr ⁶⁺ on Platanus leaves	84
Table 22. Leaves of an ingredients	85
Table 23. Before and after of the components on the leaves	86
Table 24. Ratio of fractionation heavy metals	87

List of Figures

Fig. 1. Adsorption selectivity of absorbent	5
Fig. 2. Schematic diagram of adsorption mechanism	10
Fig. 3. Mass transport processes onto porous adsorbents	10
Fig. 4. Structure of Condensed tannins	21
Fig. 5. Structural model of inner-sphere complex (a) and outer-sphere complex (b) of the metal binding fraction	22
Fig. 6. Sequential extraction applied by the Stover method	30
Fig. 7. Comparison of Cd adsorption for various leaves with activated carbon	31
Fig. 8. Comparison of removal efficiency of Cd for various leaves with activated carbon	32
Fig. 9. Comparison of Pb adsorption for various leaves with activated carbon	33
Fig. 10. Comparison of removal efficiency of Pb for various leaves with activated carbon	34
Fig. 11. Comparison of T-Cr adsorption for various leaves with activated carbon	35
Fig. 12. Comparison of removal efficiency of T-Cr for various leaves with activated carbon	36
Fig. 13. Comparison of Cr ⁶⁺ adsorption for various leaves with activated carbon	37
Fig. 14. Comparison of removal efficiency of Cr ⁶⁺ for various leaves with activated carbon	38
Fig. 15. Effect of amount of Persimmon and Oak leaves on the adsorption of Cd	40
Fig. 16. Effect of amount of Platanus and Persimmon leaves on the adsorption of Pb	42

Fig. 17. Effect of amount of Platanus and Persimmon leaves on the adsorption of T-Cr	43
Fig. 18. Effect of amount of Platanus and Ginkgo leaves on the adsorption of Cr ⁶⁺	44
Fig. 19. Effect of Cd concentration on the adsorption of Cd by Persimmon leaves at 10°C(a), 20°C(b), 30°C(c), 50°C(d)	46
Fig. 20. Effect of Cd concentration on the adsorption of Cd by Persimmon leaves at 50 mg/L	47
Fig. 21. Effect of Pb concentration on the adsorption of Pb by Persimmon leaves at 10°C(a), 20°C(b), 30°C(c), 50°C(d)	49
Fig. 22. Effect of Pb concentration on the adsorption of Pb by Platanus leaves at 50 mg/L	50
Fig. 23. Effect of T-Cr concentration on the adsorption of T-Cr by Platanus leaves at 10°C(a), 20°C(b), 30°C(c), 50°C(d)	52
Fig. 24. Effect of T-Cr concentration on the adsorption of T-Cr by Platanus leaves at 50 mg/L	53
Fig. 25. Effect of Cr ⁶⁺ concentration on the adsorption of Cr ⁶⁺ by Platanus leaves at 10°C(a), 20°C(b), 30°C(c), 50°C(d)	55
Fig. 26. Effect of Cr ⁶⁺ concentration on the adsorption of Cr ⁶⁺ by Platanus leaves at 50 mg/L	56
Fig. 27. Freundlich isotherm plots for the adsorption of Cd onto Persimmon leaves	58
Fig. 28. Adsorption energy for the adsorption of Cd onto Persimmon leaves	59
Fig. 29. Freundlich isotherm plots for the adsorption of Pb onto Persimmon leaves	60
Fig. 30. Adsorption energy for the adsorption of Pb onto Persimmon leaves	61
Fig. 31. Freundlich isotherm plots for the adsorption of T-Cr onto Platanus leaves	62

Fig. 33. Freundlich isotherm plots for the adsorption of Cr^{6+} onto Platanus leaves	64
Fig. 34. Langmuir isotherm plots for the adsorption of Cr^{6+} onto Platanus leaves	65
Fig. 35. Pseudo first-order kinetic plot(a) and Pseudo second-order kinetic plot(b) for the adsorption of Cd on Persimmon leaves	67
Fig. 36. Pseudo first-order kinetic plot(a) and Pseudo second-order kinetic plot(b) for the adsorption of Pb on Persimmon leaves	68
Fig. 37. Pseudo first-order kinetic plot(a) and Pseudo second-order kinetic plot(b) for the adsorption of T-Cr on Platanus leaves	71
Fig. 38. Pseudo first-order kinetic plot(a) and Pseudo second-order kinetic plot(b) for the adsorption of Cr^{6+} on Platanus leaves	72
Fig. 39. Plot of $\ln C$ versus $1/T$ for the adsorption of Cd onto Persimmon leaves at different surface loading	75
Fig. 40. Plot of $\ln C$ versus $1/T$ for the adsorption of Pb onto Persimmon leaves at different surface loading	76
Fig. 41. Plot of $\ln C$ versus $1/T$ for the adsorption of T-Cr onto Platanus leaves at different surface loading	77
Fig. 42. Plot of $\ln C$ versus $1/T$ for the adsorption of Cr^{6+} onto Platanus leaves at different surface loading	78
Fig. 43. Effect of temperature on the adsorption of Cr^{6+} onto Platanus leaves	80

ABSTRACT

A Study on the Removal of Heavy Metal Ions by Leaves

By : Wi Hwan

Advisor : Prof. Hyung-II, Choi

Department of Environmental Bioengineering,
Graduate School of Chosun University

The presence of heavy metals in the aquatic environment is of great environmental concern. Conventional techniques, such as chemical precipitation, ion exchange, activated carbon adsorption and membrane separation processes, may present difficulties in the removal of heavy metals from industrial wastewater. Application of ion exchange, activated carbon adsorption and membrane separation processes may lead to high cost especially when metal concentrations in wastewater are low. Biosorption has emerged as a promising technique for metal removal.

In this paper, the adsorption behavior of heavy metals such as Pb, Cd, T-Cr, Cr^{6+} and mechanisms in aqueous solution investigated using various leaves. Various leaves used in this study were dainyo oak, ginkguo, ficus carica, platanus and persimmon leaves. The influence of various parameters such as leaves dosage, initial concentration of heavy metals and temperature on the adsorption of heavy metals on leaves has been studied

The optimum removal efficiencies of Cd and Pb by persimmon leaves were 94.0% and 97.8%, respectively, and were 74.2% and 78.8% for T-Cr and Cr^{6+} , respectively, by platanus leaves. The removal rates for heavy metals such as Cd, Pb, T-Cr and Cr^{6+} were increased with decreasing of dosage of persimmon leaves. The removal efficiencies was 93.35~95.4, when the task was performed at 10°C, 20°C, 30°C, 50°C Removal efficiencies of Pb ranged from 95.7% to 96.5% and 66.6% to 77.9% for T-Cr and 71.2% to 87.9% for

Cr⁶⁺. It seems that temperature barely affects Cd and Pb removing efficiency.

Adsorption equilibrium of Cd, Pb and T-Cr on persimmon leaves was better described by the Freundlich isotherm model than by the Langmuir isotherm model. However, adsorption of equilibrium data of Cr⁶⁺ on persimmon leaves reasonably fitted Freundlich and Langmuir isotherm models. The adsorption energy obtained from D-R model was 3.33–7.29 (kJ/mol) indicating an physical adsorption process as primary adsorption mechanism. The pseudo second-order kinetic model described well the experimental kinetic data.

Thermodynamic parameter such as ΔG° , ΔH° and ΔS° for Cd, Pb and T-Cr were 3.98–4.08 kJ/mol, 38.56 kJ/mol and 89.18 J/K·mol, respectively, indicating that the nature of heavy metals adsorption is spontaneous and endothermic.

Heavy metals such as Cd, Pb and T-Cr removed by persimmon leaves and platanus leaves, and total tannin disappeared at the same incubation period. This suggests that heavy metals in the mixture is reduced with concomitant oxidation of the tannin.

The major fraction of Cd forms in persimmon leaves were organically bound(32.8%) exchangeable fraction(22.1%) and were exchangeable fraction(45.5%) and organically bound(21.7%). The water soluble and sulfide fraction of Cr⁶⁺ in oak and platanus leaves were higher than those of other heavy metals.

1. 서론

과학 기술과 산업사회의 급속한 발달은 우리의 생활을 풍요롭게 하고 삶의 수준에 현저한 향상을 가져왔지만, 공장폐수 및 생활하수의 배출로 인해 자연 환경과 생활환경이 파괴되면서 환경오염은 전 지구적인 인류의 최대 과제로 등장하게 되었고, 인간의 생존까지도 위험한 상태에 놓이게 되는 현실을 초래하였다.

공장 폐수 및 하수처리장에서 발생하는 유기물 등은 응집 및 분해를 통하여 제거하는 방법들이 발달되어 왔으나, 이와 같은 처리는 처리 후 배출수 중 중금속과 같은 수용성 이온들의 완전 분리가 어려워 2차, 3차 처리를 통하여 방류가 가능하다고 볼 수 있는데, 중금속 성분은 안정된 화합물 또는 킬레이트 물질을 형성하여 먹이 사슬을 통해 생체 내에 축적되는 경향이 있으므로 생체 내에 들어가면 잘 배출되지 않아 인간과 같은 high-level 소비자에게는 급성이나 만성중독을 일으키게 되고 결과적으로 인체에 치명적인 피해를 입힌다는 것은 잘 알려진 사실이다.

최근에는 대기, 수질, 폐기물에 함유된 극미량의 Cd에 많은 관심을 쏟고 있다^{1,2)}. Cd는 영아 및 유아에서는 거의 존재하지 않으나 연령이 증가함에 따라 점차적으로 체내에 축적³⁾되어 중독을 유발하는데, 대표적인 중독 사고는 1950년도 말경 일본에서 골격의 무기질 감소증과 신체장애를 가져오는 itai-itai 병이 발병하였다^{4,5)}. 그 원인은 탄광에서 Cd염이 흘러 들어간 강물을 음용수로 사용하였기 때문이며, 대개 음용수는 보통 0.0005 ppm의 Cd를 함유하는데 반해 이 오염된 음료수에는 0.18 ppm의 Cd이 함유되어 있었고, 여기서 자란 조개와 생선 등에는 100 ppm의 Cd이 함유되어 Cd 중독이 발생되었다는 역학조사 결과가 보고되었다.

Pb은 주로 방연석(PbS)으로 부터 쉽게 추출해 낼 수 있기 때문에 일찍부터 여러 목적으로 사용되어왔다. 보통 의약품 제조, 유리 제품 제조, 금속 제품 제조 공장의 폐수와 자동차 배기가스, 페인트 등에 함유되어 있으며, 광산, 화학 공업, 인쇄 공장에서도 배출되는 납은 생체에 축적되면 식물의 염록소 형성 저해, 동물의 구토, 설사, 식욕 부진 등의 독성을 발현한다.

Cr은 자연계에 0.002% 포함되어 있다. 크롬은 합금강을 만드는데 귀중한 재료이다. 철과 쉽게 합금을 만드는데 크롬강은 매우 단단하고 외적 작용에 대하여 매우 강하며, 도금 재료로도 쓰인다. Cr⁺⁶은 발암성 물질이어서 먼지에 있는 Cr⁺⁶에의 노출은 폐암, 피부염을 유발시킨다.

이와 같이 유해한 중금속제거에 사용되고 있는 처리공정들에는 활성탄 흡착법, 중화 침전법, Ferrite, 이온 교환법, 전기 화학법, 막 분리 기술, 역 삼투압법 등이 있다. 이 들 방법 중 경제적 · 기술적인 면을 고려하여 가장 보편적으로 사용되는 방법은 폐수의 pH를 조절하여 이들을 hydroxide precipitation로 중금속의 용해도가 최소화 되도록 한 후 침전 분리하는 방법으로 운영이 비교적 간단하다⁶⁾. 그러나 대부분의 공정들은 complexing agents 등의 물질을 수반하고 있기 때문에 이로 인한 침강 공정의 효율은 감소하게 된다. 반면 이러한 방법들은 많은 시설비와 처리 비용이 요구되며 fouling에 의해 그 효율이 급격히 감소하게 되는 단점이 있다.

유해 중금속을 처리하기 위한 경제적이고 효율적인 방법의 개발을 위해 많은 노력들이 요구되었고, 중금속으로 오염된 수질을 정화하는데 천연자원을 이용하는 연구가 진행되어 김⁷⁾, 최, 등⁸⁾의 음료, 김⁹⁾, 전¹⁰⁾, 홍¹¹⁾, 정 등¹²⁾ 다류, Okieimen¹³⁾ 백¹⁴⁾, 백¹⁵⁾, 김, 등¹⁶⁾의 수피, Eromosele 등¹⁷⁾의 shea butter seed husks, Henherson¹⁸⁾, Randall 등¹⁹⁾의 땅콩껍질, Poonawals 등²⁰⁾의 soid waste, Kumar 등²¹⁾의 agriculture wastes, 박²²⁾, 박²³⁾, 박 등²⁴⁾의 해초류, 심 등²⁵⁾이 제올라이트, 전 등²⁶⁾의 chintin, chitosan, 이 등²⁷⁾이 미나리, 한 등²⁸⁾이 Peat, 임 등²⁹⁾이 커피찌꺼기, 김 등³⁰⁾이 Poly-dibenzo-18-crown-6, 정 등³¹⁾이 참나무톱밥, 이 등³²⁾이 은행나무의 낙엽을 이용하여 결과를 보고한 바 있다.

식물체 앞에는 chelation에 의해 금속 이온과 결합하는 특성을 가지고 있는 polyphenol계 화합물질인 tannin 성분이 들어 있어 중금속 이온을 제거하는 능력이 있다고 알려져 있으며³³⁾, 이 물질은 식물체 내에서 식물의 조직을 보호하는 중요한 방어 작용을 가지기도 하면서³⁴⁾, 중금속이나 알칼로이드 등 독성 물질과의 결합에 의한 해독 작용이 있어 유해성 금속 이온들을 제거시키는데 효과를 기대할 수 있다는 연구가 보고되고 있다.

이러한 이론에 따라 본 연구에서는 자연에 산재되어 있는 생물질 재료 중 우리 주변에서 쉽게 구할 수 있는 떡갈나무, 무화과나무, 감나무, 은행나무, 플라타너스, 참나무의 낙엽을 이용하여 Pb와 Cd, Cr⁶⁺, T-Cr 이온을 흡착 제거하는 실험을 실행하여 중금속 용액의 농도, 반응시간 등의 여러 가지 조건의 변화를 통해 가장 효율적인 중금속의 제거조건을 밝혀내고 흡착등온식에 적용시켜 중금속 이온과의 흡착 관계를 설명하고자 한다. 또한 낙엽에 의한 흡착제거 효율과 tannin 성분과의 관계를 확인, 중금속 이온 흡착 시 tannin의 역할과 흡착 후 낙엽에서의 중금속 존재형태를 조사하고 열역학적 특성을 알아보았다.

II. 이론적 고찰

1. 문헌 고찰

현재 낙엽을 이용함에 있어서 크기, 용액의 pH, 반응온도, 낙엽의 약품처리 등 여러 가지 방법을 통해 금속의 흡착율을 증가시키기 위한 노력을 해 왔다. 이와 관련된 연구 결과를 총체적으로 살펴보면, 낙엽의 크기가 작을수록 흡착율이 증가한다는 사실은 이미 많은 논문에서 밝혀진 바 있고, 용액의 pH가 높아질수록 제거율이 상승한다는 결과 또한 보고되었다. 이는 pH가 높은 용액에서의 오프의 전하 주위의 OH⁻이온의 영향으로 인해 (-)전하를 갖게 되는 경우가 많으므로 (+) 전하를 띠는 금속 이온과 많이 결합될 수 있기 때문이다.

홍순영¹¹⁾ 등은 녹차 잎을 이용하여 흡착 실험을 한 결과 녹차 잎에 포함된 탄닌 성분들이 금속이온과 착 염을 형성하거나 화학 흡착에 의해 수중으로부터 중금속류를 포집· 제거하는 능력이 있음을 밝혔다. R. Salim 등^{35~37)}은 폐 나뭇잎을 이용한 Pb, Ni, Al의 제거에 있어서 효과가 있음을 보고하였다. 이³⁸⁾는 식물잎을 이용한 중금속 이온의 제거에 관한 연구에서 우리 주변에서 쉽게 구할 수 있는 오동나무, 소나무, 향나무, 떡갈나무, 목련, 플라타너스, 은행나무, 감나무의 잎을 이용하여 Pb, Ni, Co, Cu 이온을 흡착 제거하는 효과가 있음을 연구하였다.

Randall 등³⁴⁾은 나무껍질 및 땅콩껍질을 이용한 중금속 이온의 제거를 검토하였는데, 땅콩 껍질의 경우 formaline으로 처리하였을 때 처리하지 않은 것에 비해 중금속 흡착제로써 더욱 효과적이었다고 보고하였고, Larsen 과 Schierup 등³⁹⁾은 분말상의 벚짚을 이용하여 중금속 이온의 제거를 검토한 결과 벚짚의 흡착율은 활성탄보다 약하지만 소나무 톱 밥 보다 우수할 뿐만 아니라 중금속이 흡착된 벚짚을 묽은 염산으로 세정시키면 5회 정도 재사용 할 수 있다고 보고하였다.

이외에도 Karuppanna Periasamy 등⁴⁰⁾이 peanut hulls로 제조한 활성탄을 이용하여 Cd 이온을 수중으로부터 제거한 연구가 있었으며, Panday 등⁴¹⁾이 연구한 fly ash를 이용한 수 중 Cu 제거, Gupta⁴²⁾의 활성 slag를 이용한 Cu와 Ni 흡착 등 유기 물질외의 물질들을 흡착제로 이용한 연구 또한 진행되고 있다. 특히 Gupta의 연구에서는 금속의 흡착 현상을 thermodynamic parameters를 이용하여 kinetic 연구를 행하면서 Freundlich와 Langmuir equation을 이용하여 설명하였다.

Lee 등⁴³⁾은 apple residues에 의한 Cu, Ca, Pb 이온의 제거에 관한 연구에서 사과 잔재물을 POCl_3 (phosphorus(V) oxychloride)로 처리한 결과 그 효율이 처리하지 않은 물질보다 더 좋았음을 보고하였으며, William P. Inskeep 등⁴⁴⁾이 연구한 논문에서 살펴보면 유기 물질 중 humic acid 나 tannic acid 등이 존재할 때 흡착에 있어서 많은 영향을 끼친다는 결과가 보고되었다. 조 등⁴⁵⁾은 녹차의 condensed tannin 정량을 하여 약 5가지정도의 이성구조를 가지 tannin을 분류해 내어 그 구조를 밝혔는데, 이러한 condensed tannin 들은 각 식물체마다 구조 및 특성이 다르기 때문에 그 분류와 측정 방법이 다른 것으로 설명하였다.

2. 흡착

흡착이란, 두 상사이 (고체-기체, 고체-액체)의 계면으로부터 고체표면에 분자의 농도가 증가할 때로 정의할 수 있는 표면현상으로 흡착의 원리는 흡착질과 흡착제 표면간의 개별원자, 이온 또는 분자간의 결합력에 의해 일어나는 현상이라 할 수 있다. 즉, 어떤 상의 계면 (고체-액체, 기체-액체, 액체-액체)에서 기체 또는 액체 중의 특정성분이 농축되는 현상을 말하며, 기체 또는 액체가 다른 액체나 고체물질과 접촉했을 때, 전자 (前者)의 농도가 상 계면과 상 내부가 서로 상이한 경우에 전자 (前者)의 흡착이 일어났다고 하며, 전자 (前者)가 계면에 존재하지 않고 후자 (後者)의 내면에 들어간 경우를 흡수라 한다. 흡착과 흡수가 동시에 일어난 경우를 수착 (sorption uptake)이라 하고, 상 내부보다는 계면 부근의 농도가 작은 경우를 -흡착, 큰 경우 +흡착이라고 하며, 일반적으로 흡착에서는 +흡착을 나타낸다. Fig. 1에 흡착제의 흡착 선택성을 나타내었다.

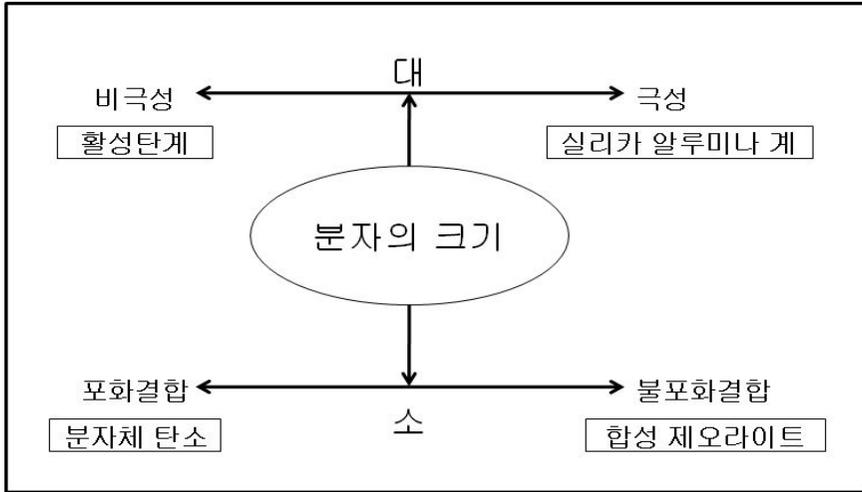


Fig. 1. Adsorption selectivity of adsorbent.

흡착은 크게 물리흡착과 화학흡착으로 나눌 수 있는데 Van der Waals 힘의 작용으로 일어나는 물리흡착(physical adsorption)은 흡착제의 표면에 존재하는 상대 하전부위에 더 큰 정전기적 친화력(electrostatic affinity)을 가진 이온 종에 의해 대체되는 교환흡착(혹은 이온교환, exchange adsorption), London 분산력과 고전 정전력의 조합으로 이루어진 힘의 작용으로 일어나는 흡착을 말한다. 화학적인 형태가 변하는 화학흡착 (chemical adsorption)은 흡착질의 형태가 변화하며 흡착질의 화학적 변화는 수반하지 않으면서 흡착제 표면의 기능기(functional group)와의 상호작용에 의해 흡착질 분자가 부착되는 특이흡착(specific adsorption) 등으로 구분할 수 있다^{46~48)}. 흡착에서 중요한 상호관계는 흡착질과 흡착제 표면과의 관계로 설명할 수 있다. 흡착질 분자의 크기, 구조, 구성 및 입체 형태와 흡착제의 세공 구조, 표면적, 표면 성질에 의하여 변화하게 되며, 조작온도, 압력, 농도 등에 영향을 받는 것으로 연구되어져 있다. 낙옆의 흡착에서는 물리흡착과 화학흡착이 동시에 존재하며, 기상흡착은 가역적인 물리흡착이, 액상흡착은 비가역적인 화학흡착이 많이 일어난다⁴⁹⁾. Table 1에 물리흡착과 화학흡착 특성을 나타내었다.

Table 1. Comparison of physical adsorption and chemical adsorption

구 분	물리흡착	화학흡착
흡착력	van der Waals force	흡착제와 피흡착질 사이의 화학적 결합력
반응성	저온에서 큼	고온에서 일어남
피흡착질	비선택성	선택성
흡착열	적음, 응축열과 같음 (10 Kcal/mole 이하)	큼, 반응열과 같음 (10~30 Kcal/mole 이하)
흡착속도	빠름 (Activation 단계 불필요)	느림 (활성화 에너지 필요)
흡착 · 탈착	가역성 (가능)	비가역성 (불가능)

활성탄을 수 처리에 사용할 경우 활성탄의 물성과 흡착되는 물질의 특성, 액상의 pH, 농도, 온도 등의 조건에 의해 흡착능이 변한다. 흡착성능에 영향을 미치는 인자를 아래에 설명하였다.

1) pH 영향

흡착반응이 일어나는 용액의 pH는 여러 가지 이유로 흡착에 영향을 미친다. 수용액 중에 존재하는 H^+ 와 OH^- 이온은 강력하게 흡착되므로 다른 이온의 흡착은 용액의 pH에 크게 영향을 받게 된다. 이러한 현상은 활성탄 표면에 H^+ 이온농도가 높아짐으로써 확산의 방해로 감소시키고 활성탄의 유효표면을 더욱 증가시킨다.

폐수의 pH를 2~3정도의 상태에서 유기물을 처리할 경우 유기물의 제거율이 증가하는 경우가 있다. 이는 폐수중의 유기산이 낮은 pH 영역에서 이온화 하는 비율이 낮고 활성탄에 흡착되기 쉬운 조건이 되기 때문으로 산성 또는 알칼리성으로 활성탄 처리를 하면 생물의 증식도 억제되고, 활성탄 내에서 생물장해가 줄어든다. 이와 같이 특정의 pH 영역에서 흡착하면, 예측되지 않은 좋은 결과를 얻을 수 있어서 난흡착물질의 처리 실험에는 pH 조건을 고려하여야 한다.

2) 이온화와 극성 및 농도의 영향

유기산과 아민류와 같은 강전해질의 유기물은 이온화하고 있을 때보다도 분자상

태에 있을 때 일반적으로 흡착량은 크다. 유기물의 용해도, 이온화와 피 흡착물질의 극성이 흡착에 영향을 미친다. 또 농도가 증가함에 따라 흡착량도 지수 함수적으로 증가하는 것이 보통이다. 예외적으로 폐수중의 공존물질에 의해 흡착이 매우 어려운 경우에는 원수를 희석시키고 나서 활성탄 흡착을 시키면, 흡착능력이 높아지는 경우가 있다.

3) 용해도와 흡착의 관계

활성탄은 소수성 물질로써 흡착분자가 소수성일수록 흡착은 쉬워진다. 물과 유기물 사이에 작용하는 수소 결합력이 상대적으로 감소하고, 점차로 소수성이 강하게 되어 물로부터 쉽게 분리될 때 활성탄 흡착에 좋은 조건이 된다. 즉, 일반적으로 물에 대한 용해도가 작을수록 흡착되기 쉬운 경향을 나타낸다.

4) 분자 크기의 영향

Traube의 규칙이 성립할 때 당연히 분자량의 증가와 더불어 흡착량은 증가한다. 그러나 분자량이 증가하면, 활성탄 입자내의 확산 속도가 낮아져 흡착 속도는 감소하는 경우가 많다. 흡착에 유효한 micro pore의 크기는 피 흡착 분자의 3~6배이고, 이 차이가 줄어들면 분자체 작용 등에 의해 확산 저항이 증가하게 된다. 분자의 형태에 따라서 다르지만 분자량이 1,500을 초과하면 흡착 속도의 저하가 현저하므로 고분자 물질을 전처리하여 저분자화 한 후 활성탄을 흡착시키면 활성탄층에 부하도 적어지고, 장치를 소형화할 수 있는 장점이 있다. 단, 주의할 점은 전처리에 의해서 난 흡착성 물질로 변화 할 경우 전처리를 하지 말고, 직접 활성탄 흡착법을 검토해야 한다.

5) 분자 구조와 표면장력과의 관계

일반적으로 방향족 화합물은 지방족화합물에 비교하여 활성탄에 잘 흡착된다. 벤조알데히드의 흡착량은 부틸알데히드의 약 2배이고, 벤조익산의 5배 정도 흡착량을 나타낸다. 액체에 용해할 때, 용액의 표면장력을 현저하게 감소시키는 물질은 그 액체에 대해서 표면활성이라고 말하며, 세제 등이 그 예이다. 포화지방산 혹은 알코올이 물에 용해되면, 수용액의 표면활성은 첨가한 물질의 탄소수의 증가에 따라 기하급수적으로 증가한다. 이것을 Traube의 규칙이라고 한다.

- 알코올(alcohol)류 : Methanol < Ethanol < Propanol < Butanol
- 지방산: Formic acid < Acetic acid < Propionic acid < Butyric acid

6) 온도와 공존물질

기상 흡착에서는 온도가 중요한 인자가 되나, 수 처리에서는 온도의 영향은 무시할 정도로 적은 경우가 많다. 흡착의 정도는 온도가 감소할수록 증가하게 되나 흡착에 있어서 엔탈피의 변화는 응축되는 결정화 반응과정이며 약간의 온도 변화에 따른 영향은 그다지 크지 않다. 흡착이 물리적인 흡착에 의한 것으로 생각하면 저온에서 흡착성이 증가하나, 액상흡착에서는 피흡착물질의 세공확산이 흡착 속도를 지배하므로, 이점에서 생각하면 온도를 상승시켜 확산속도를 크게 하는 것이 흡착 속도에 좋은 영향을 미친다고 할 수 있다. 또한, 점도가 커서 상온에서 통수저항이 큰 액체는 가능한 범위에서 승온시켜 처리해야 한다. 천연수에 포함되어 있는 무기이온이 공존할 경우 흡착에는 거의 영향이 없으나, 수은, 크롬산, 철 등의 금속이온이 존재하면 활성탄 표면에서 산화, 환원반응을 일으켜 입자 내에 침전하고, 활성탄의 세공을 좁게 한다. 따라서 공존물질의 양과 종류를 미리 조사해야 한다.

7) 흡착공정

흡착이란 흡착제(adsorbent)를 사용하여 용액으로부터 어떤 기질(substrate)을 제거하는 것을 말한다. 흡착은 두개의 상이 접촉되는 계면에서 이루어지며, 각 상의 밀도가 내부와는 다르다. 예를 들면, 용액에서는 고체와 접촉하는 계면 부분 또는 공기와 접촉하는 표면 부분에서의 용질농도가 액 내부의 용질농도와 일반적으로 다르며, 이와 같은 표면 또는 계면에서의 물질농도가 다르게 되는 현상을 흡착이라 한다. 또한, 분자가 부착 할 수 있도록 표면을 제공하는 물질을 흡착제라고 하고, 표면에 부착되는 분자를 피흡착제 라고 한다.

흡착은 액체 또는 기체상의 물질이 고체표면으로 이동하여 농축되는 표면현상을 말한다. 활성탄에 의한 흡착은 본질적으로 활성탄의 표면과 흡착질 분자와의 접촉과 상호작용 에너지에 의해 결정된다. 따라서 우선 흡착질 분자가 세공 내에 침입해서 표면과 상호작용을 할 수 있는지가 중요하다. 흡착제와 접촉한 용액내의 용질은 Fig. 2에 도시한 바와 같이 여러 단계를 거치며 흡착제의 표면으로 이동하여 흡착되며, 흡착제와 접촉한 용액내의 용질은 다음과 같은 4단계를 거쳐 흡착제의 표

면으로 이동하여 흡착된다. 이러한 물질전달 현상은 용액중의 용질농도와 흡착된 용질사이에 평형을 이룰 때까지 계속된다.

- (1) 제1단계(bulk transport) : 흡착질이 액막 표면으로 이동하는 단계
- (2) 제2단계(film diffusion) : 흡착질이 용액 내에서 흡착제 표면까지 이동하는 과정
- (3) 제3단계(intra-particle diffusion) : 흡착질이 활성탄의 pore내부로 확산하여 흡착 site로 이동하는 과정
- (4) 제4단계(adsorption) : 흡착질이 흡착제 표면의 작용기와 물리, 화학적 결합이 이루어지는 단계

이 4단계 중 가장 진행속도가 느린 단계가 전체 반응속도를 지배하는 속도 결정 단계가 된다. 일반적으로 1단계는 용액의 혼합에 의해 신속히 이루어지며, 4단계는 물리, 화학적 반응에 의해 순간적으로 진행된다. 따라서 2단계와 3단계가 율속 단계가 되며, 두 단계 중에서 어느 쪽이 더 큰 영향을 미치는가는 흡착제와 피흡착제의 종류, 용액의 상태 및 반응 조건 등에 따라 달라지게 된다.^{46~48)}

흡착율은 피흡착체의 분자가 용액 내에서 이동, 즉 확산율에 의하여 결정된다고 볼 수 있다. 율속단계는 피흡착제 및 흡착제의 종류와 분자의 이동속도에 의한 확산정도에 따라 변화한다. (1)단계는 용액 본체 상에서 흡착제 입자 외면에 인접한 경막을 통한 용질의 이동으로 액체상의 확산에 의해 일어난다. 그리고 용액 본체로부터 경막을 통하여 수송된 용질은 다공성 흡착제 입자의 기공 내부로 확산해 들어가는데 흡착제 내부에서의 물질전달 과정은 세공벽을 따라 확산하는 표면 확산과 세공 내에 채워져 있는 액체내의 확산인 세공확산의 두 모델로 설명할 수 있다^{50,51)}.

흡착질이 흡착제에 흡착이 잘될 때는 입자내 확산 과정 중 표면 확산이 중요하다. 그러나 흡착제가 매우 강한 흡착 site인 경우에는 흡착된 분자는 비가역적으로 표면에 흡착되기 때문에 표면의 이동성은 더 이상 존재하지 않는다. 그리고 흡착이 잘 일어나지 않는 경우에는 표면 확산이 입자내 확산으로 작용하지 않는다.

용액을 통한 확산은 항상 평형하게 이루어진다. 흡착공정을 묘사하는 데에는 복잡한 수학적 모델이 필요하다. 많은 연구자들은 회분식과 고정층 반응기에서 흡착거동을 나타내는데 여러 가지 모델을 제시하였다. 이 모델은 실험 data로부터 확산계수나 물질전달계수를 얻는데 사용한다. Fig. 3에 물질전달공정을 도시화 하였다.

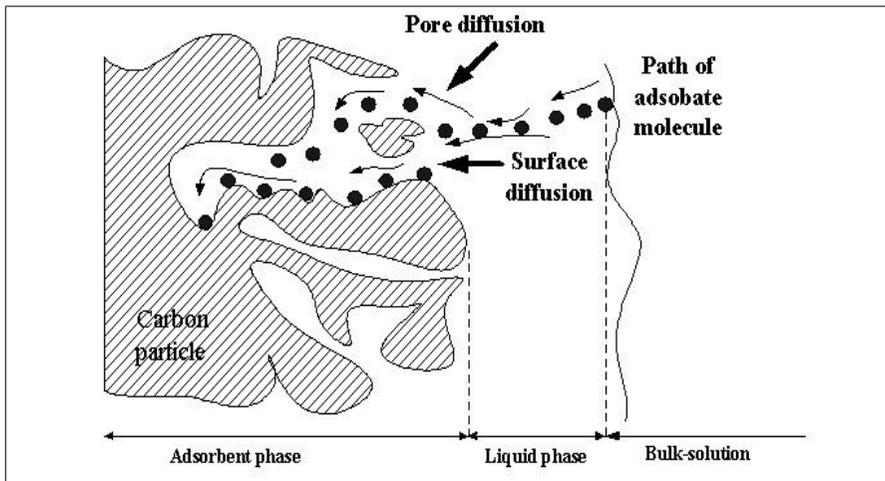


Fig. 2. Schematic diagram of adsorption mechanism.

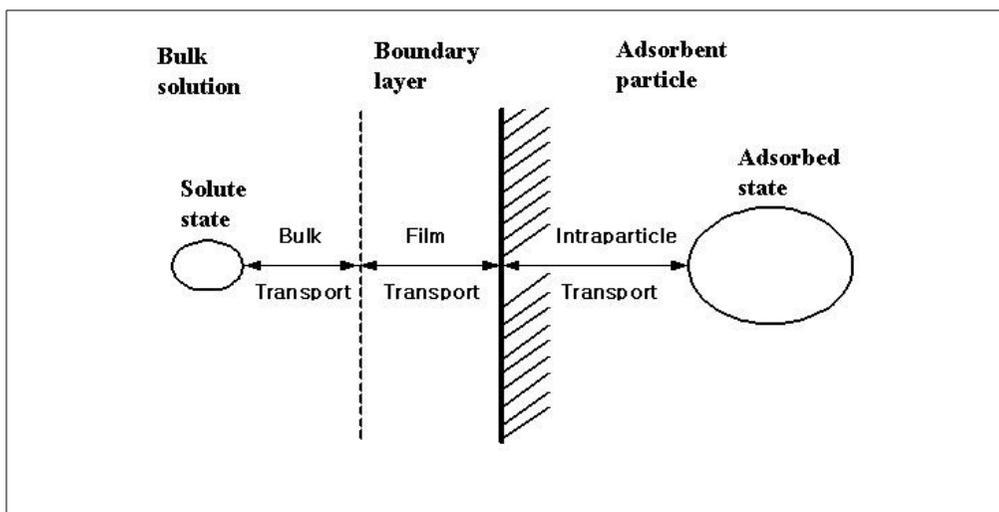


Fig. 3. Mass transport processes onto porous adsorbents.

3. 흡착식

1) 흡착 등온식

흡착 메카니즘(mechanism)에서 일정한 온도 조건하에 피흡착물질의 평형압력을 변화시킬 때 흡착제에 흡착된 흡착질(피흡착물질)의 양을 온도함수로 표시한 것을 흡착등온선(adsorption isotherm)이라 하고 흡착등온선을 나타내는 식을 흡착등온식이라 한다. 흡착하는 물질(adsorbent)에 의해 흡착된 물질의 양은 흡착될 물질(adsorbate)의 양과 성질 그리고 온도에 따라 달라진다. 일반적으로 흡착된 물질의 양은 주어진 온도에서 농도의 함수로 나타낸다⁵²⁾.

흡착평형은 용액 중에 용해되어 있는 물질의 이온, 분자들과 고체표면과의 정전기적 인력을 바탕으로 하는 결합력의 결과로 고체표면에서 흡착질의 농도가 높아지는 현상을 말한다. 흡착 메커니즘을 수학적으로 표현하기 위한 많은 연구가 진행되었으며, 그 중 단일성분의 흡착평형을 나타내는 흡착등온식은 일반적으로 Table 2와 같은 간단한 흡착등온식을 많이 이용하고 있다. Table 2에서 q_m 은 단분자층을 형성하는 포화 흡착량을 나타내며, b, k, n 은 흡착 parameters 이며 실험상수이다.

Langmuir 등온식⁵³⁾은 흡착표면의 에너지 분포가 비교적 균일한 비기능성 고분자 흡착제에 의한 흡착의 경우에 가장 적절하다고 보고되고 있으며, 반면에 활성탄과 같이 흡착표면의 에너지가 불균일하게 분포되어 있을 경우 Freundlich 등온식⁵⁴⁾이 적합한 것으로 알려져 있지만, 농도가 낮을 때는 선형으로 되지 못하는 단점이 있으므로 적용 가능한 농도 범위에 한계가 있는 단점을 가지고 있다.

Sips 등온식⁵⁵⁾은 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식을 조합한 경험적인 흡착 등온식으로 비교적 넓은 농도범위에 걸쳐 흡착평형을 잘 예측할 수 있는 등온식이다. 따라서 넓은 범위에서 측정된 흡착평형 data는 Freundlich 등온식이 잘 적용되지 않고 Henry식이 적합한 경우가 많은데, 이 같은 경우에 Sips 등온식이 주로 활용되고 있다.

Table 2. Various isotherm models for single component

Isotherm	Equation	Parameters
Langmuir	$q = \frac{q_m b C}{1 + b C}$	q_m, b
Freundlich	$q = k C^{1/n}$	k, n
Sips	$q = \frac{q_m b C^{1/n}}{1 + b C^{1/n}}$	q_m, b, n

2) 경막물질전달계수 (k_f)

고체표면과 흐르는 유체사이의 물질전달속도는 고체표면에 인접한 경막에 의해
 율속된다. 경막에서의 물질전달은 총류일 경우 분자확산에 의해서, 난류일 경우 경
 계층의 두께에 의해서 지배를 받는다. 충전층에서 경막물질전달계수 k_f 는 경계층의
 두께와 피흡착제 확산의 함수이다. 경막물질전달계수 k_f 는 충전층에서 Table 3과
 같이 여러 관계식들이 있다.

Table 3. External film mass transfer coefficient for the fixed bed adsorber

	Mass transfer coefficient (k_f)
Wakao and Funazkri (1978)	$k_f = \frac{D_m}{2R_p} (2.0 + 1.1 Re^{0.6} Sc^{0.33})$
Petrovic and Thodes (1968)	$k_f = 0.655 v_0 \left(\frac{1-\xi}{\xi} \right) Re^{-0.359} Sc^{-0.67}$
Williamson et al. (1963)	$k_f = 0.24 v_0 Re_p^{-0.66} Sc^{-0.58} \quad Re = 0.08 \sim 125$ $k_f = 0.442 v_0 Re_p^{-0.31} Sc^{-0.58} \quad Re = 125 \sim 5,000$
Chu et al. (1978)	$k_f = 5.7 v_0 Re^{-0.75} Sc^{-0.67}$
Lightfoot et al. (1963)	$k_f = 2.23 v_0 (1-\varepsilon)^{1.51-0.49} Re^{-0.51} Sc^{-0.67}$
Ranz and Marshall (1952)	$S_h = \frac{2k_f R_p}{D_m} = 2.0 + 0.6 Re^{0.5} Sc^{0.33}$

S_h = Sherwood number, k_f = Film mass transfer coefficient

D_m = Molecular diffusion coefficient, Re_e = Reynolds number

R_p = Adsorbent particle radius, Sc = Schmidt number

v_0 = Superficial velocity, ε = Void fraction

3) 축 방향 분산계수

충전층에서 농도구배가 존재한다면, 확산성 물질플럭스가 나타날 것이며, 유체의 흐름에 의한 확산도 물질플럭스에 기여할 것이다. 이 결과로 생기는 플럭스를 물질 분산이라 한다. 분산은 흡착상에서 지름방향과 축 방향으로 일어난다. 축 방향 분산은 흡착제 입자주변에 유체가 부딪히면서 유체의 분열과 재배합에 따른 분자 확산과 난류 혼합류 등에 의해서 일어난다. 매우 양호한 흡착등온선을 갖는 흡착제에 대해서는 Wakao's correlation을 사용할 수 있다.

$$\frac{D_L}{2vR_p} = \frac{20}{\epsilon} \left(\frac{D_m}{2vR_p} \right) + \frac{1}{2} = \left(\frac{20}{R_e S_c} + \frac{1}{2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

4) 입자내부의 확산이론

일반적으로 다공성 흡착제의 흡착속도는 세공내의 물질 이동에 의해 지배를 받는다. 만약, 활성화 에너지가 충분히 크고 이웃하는 흡착 site를 이용할 수 있다면, 입자내부의 세공표면을 따라 흡착된 물질이 이동할 수 있다⁵⁶⁾.

이것은 흡착이 일어날 때, 표면 확산이 매우 중요함을 의미하고 있다. 표면 확산을 직접 측정하는 것은 매우 힘들다. 그러므로 용액을 통한 확산은 항상 평형하게 이루어진다. 따라서 입자 내부의 물질전달을 설명하기 위해 지금까지 몇 가지의 모델 식들이 제안되어 왔다.

4. 고정층 흡착탑 내의 물질전달

1) 표면확산모델 (surface diffusion model ; SDM)

표면 확산모델은 물질전달 저항이 흡착제 겉 표면의 경막 뿐만 아니라 흡착제 내부에서도 존재한다고 가정하여, 흡착제를 균일한 고체로 생각하여 일정한 값을 갖는 유효확산계수로써 내부물질 전달저항을 나타내는 모델이다. 이 모델은 흡착이 입자외부의 표면에서 발생하며, 이어서 입자내부의 세공 벽을 따라 흡착물질의 확산이 일어난다. 이는 세공 벽에 흡착된 흡착물질의 농도 차에 의해 발생한다. 구형 입자의 물질수지 식으로부터 다음과 같은 물질전달식을 구할 수 있다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \dots\dots\dots(2)$$

$$k_f(C - C_s) = D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \quad \text{at } r = R_p \dots\dots\dots(3)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \dots\dots\dots(4)$$

2) 세공확산모델 (pore diffusion model ; PDM)

세공확산모델은 세공내의 흡착 site에서 일어난다. 세공확산은 물질 전달속도를 지배하며, 흡착 site의 에너지가 낮은 경우에만 표면 확산이 흡착속도에 영향을 미친다. 또한, 세공 내에 균일하게 분포된 흡착 site를 가지고 있으며 흡착물질이 세공 벽을 따라 확산될 수 없다. 먼저 탈착이 일어난 다음에 이동이 일어날 수 있다. 흡착제의 입자는 구형이고 용액은 묽은 희박용액일 때 국부평형이라는 가정 아래, 다음과 같은 흡착물질의 물질전달식을 구할 수 있다.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \dots\dots\dots(5)$$

$$k_f(C - C_s) = \varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \quad \text{at } r = R_p \dots\dots\dots(6)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$C_p = C_{p0}, \quad q = q_0 \quad \text{at } t = 0 \dots\dots\dots(8)$$

3) LDFA (linear driving force approximation)

세공확산모델이나 복합 확산모델과 같은 평형모델은 내부물질전달 저항을 무시하므로 실제 계에 적용하는 데에 한계가 있다. 또한, 다른 모델은 흡착탑 내의 물질수지 식, 에너지수지 식과 함께 연립하여 해를 구해야하는 편미분 방정식들이 추가되므로 복잡하고 많은 계산시간이 필요하게 된다. 하지만 LDFA모델은 간단하면서도 효율적인 모델로서 실험결과와 잘 일치하고 계산시간이 다른 모델에 비해 훨씬 적으므로 현재 가장 많이 쓰이는 모델이다.

LDFA모델은 입자내부에서 흡착농도의 분포가 parabolic 및 quadratic형으로 가정하고 micro pore저항은 무시되며, LDFA 물질전달 계수는 biporous 구형 흡착제에 대한 물질전달저항과 관계된다. 흡착질과 흡착제 계면에서 평형관계가 유지된다고 가정한다면 각 성분에 대한 구형입자의 물질수지 식(2)는 아래와 같이 단순화가 가능하다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{15D_s}{R^2} (q_s - q) \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{3k_f}{R\rho_b} (c - c_s) = k_s (q_s - q) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$k_s = \frac{15D_s}{R^2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

여기서 k_f 와 k_s 는 각각 경막 및 입자내부의 물질전달계수이다.

흡착제에 대해서 흡착물질의 흡착이 잘 된다면 입자내 확산공정은 표면 확산이 지배하게 된다. 그러나 흡착제가 매우 강한 흡착 site를 갖는다면 흡착표면에 대해 비가역적인 흡착을 하게 되어 흡착표면의 유동성은 더 이상 존재하지 않는다. 그리고 흡착이 잘 일어나지 않는 경우, 입자내부의 확산에는 표면 확산이 분포하지 않

는다. 액상 흡착시스템에 대한 분석과 흡착공정 모델 개발을 위해서는, 입자내부의 물질이동에 대한 이해가 필요하다.

4) 고정층 흡착탑내의 물질전달

활성탄으로 충전된 고정층에서 P-CPA, MCPA, 2,4,5-T 수용액의 흡착과 탈착에 관한 모델식은 다음과 같은 일반적인 가정에 의해 얻을 수 있다.

- 가정 1. 시스템은 등온과정이며, 흡착제는 구형이다.
 2. 흡착제 내의 세공구조는 균일한 분포로 이루어져 있다.
 3. 반경방향의 압력구배, 농도구배 및 속도는 무시할 수 있으며, 흡착등온선은 Langmuir 모델로 설명될 수 있다.
 4. 유체의 물리적 성질들은 일정하며, 유체는 axial dispersion을 가지며 plug flow로 흐른다.
 5. 물질전달 저항은 흡착제 내의 확산저항과 외부의 유체상과 흡착제 표면 사이의 물질 전달 저항으로 구성되어 있다.
 6. 흡착속도는 입자내의 확산이 율속 단계이며, 따라서 세공내의 각 지점에서 국부 평형이 성립한다.

위의 가정에 의해 다음과 같은 물질전달식을 세울 수 있다.

$$-D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + v \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$c_i(z, t = 0) = 0 \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$D_L \frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = -v (c_i|_{z=0^-} - c_i|_{z=0^+}) \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad \dots\dots\dots (15)$$

5. 중금속

중금속은 대기, 수질 및 토양오염을 유발하고 오염된 지역에서 사육되거나 재배되는 동 식물의 체내에 축적되며 먹이사슬을 통해 궁극적으로 사람의 체내에서 고농도로 농축되어 만성독성을 유발한다.

카드뮴, 구리, 납, 비소 수은, 크롬, 6가 크롬, 망간 아연, 철과 같은 중금속에 노출되면 미량이라도 몸 안에 축적되며 생태계에 악영향을 미치기 때문에 우리나라뿐만 아니라 전 세계적으로 폐수를 방류할 시 그 함유농도를 규제하고 있다. 이들 중 자연계에는 거의 존재하지 않고 인간의 오염 활동에 의해 방류되는 중금속류에는 카드뮴, 구리, 납, 비소, 수은, 크롬, 6가 크롬 등이 있으며, 이들의 환경 배출허용기준도 다른 중금속류에 비해 보다 엄격하게 관리되고 있다⁸⁾.

중금속은 용존성과 입자성으로 크게 구분되며 입자상보다는 용존성으로 존재할 때 훨씬 쉽게 생물에 흡수되어 심각한 위해를 일으키게 된다⁹⁾. 대부분의 산업폐수는 이런 용존형태로 존재하는 중금속이 주를 이루고 있으며, 이를 제거하기 위하여 화학적 산화 및 환원법, 활성탄흡착법, 여과법 이온교환법, 전기분해법 등 여러 방법이 있으나 무해한 저 농도 범위까지 완전한 처리를 위해서는 2차 공정 및 복합공정이 필요하다. 보편적인 폐수의 처리방법으로는 화학응집침전법 활성탄흡착법이 사용되고 있으며, 활성탄흡착법은 난분해성 유기물이나 중금속 흡착에 주로 사용되어 진다¹⁰⁾. 대부분의 2가 양이온 중금속(Cu, Cd, Pb)은 알칼리성에서 안전한 불용성 수산물로 침전, 제거되어 질 수 있으며, 주로 화학적 공침 및 활성탄에 의해 제거되어 진다¹¹⁾.

중금속 중에서 특히 독성이 강한 것은 Pb, Cu, Cd, Cr, 등이며, 그 특성, 배출원 및 인체에 미치는 영향은 다음과 같다.

카드뮴은 대부분 산업 폐기물 및 광산 폐기물로부터 환경 중에 배출되며, 주요 배출원은 아연정련, 카드뮴 축전지, 전기도금 카드뮴합금, 페인트 및 플라스틱의 안료, 형광등 제조시설 등이다. 인체에 미치는 영향은 골연화증을 유발하고, 뼈의 관절부의 이상초래, 신경·간장·호흡기·순환기 계통의 질환을 일으킨다.

사람의 1일 Cd 섭취량은 30~70 μg 정도이며, Cd의 흡수경로는 오염된 달걀, 과일 주스와 그릇, 조리기구 등에 윤기가 나게 하기 위해 coating 처리한 성분 중 Cd이 함유되어 칠이 벗겨지면서 Cd이 음식에 들어가고 이는 위의 염산에 의해서 CdCl₂로 전환되어 체내에 흡수된다. Cd에 노출되지 않는 곳에서 일하는 50세 성

인 남자의 총 Cd 함량은 약 20~30 mg 함유하며 간에 0.5 mg, 신장에 0.66 mg⁵⁷⁾, 혈액에는 1~7 $\mu\text{g}/100\text{mL}$ 의 Cd이 측정되었다. 흡연이 자주 일어나는 곳에 있을 때는 혈액의 Cd량이 상승⁵⁸⁾하며 뇌, 허파, 심장, 근육은 1~45 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 을 함유한다. 일반적으로 Cd 섭취량이 증가하면 간과 신장의 Cd 축적량이 증가하나, 체지방, 근육, 그리고 피부는 변화가 거의 없다고 하였다⁵⁹⁾. 그 이외에도 인산을 함유한 비료에도 Cd이 함유되어 있어 농작물을 통하여 섭취된다.

Cd 섭취로 인하여 발생하는 독성을 감소시키기 위해 -SH radical을 가지는 황화합물 및 단백질이 Cd와 결합하여 Metallothionein이 만들어져 축적을 억제하고 체외 배설을 촉진하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다⁶⁰⁾.

납의 배출원은 아연정련, 건전지 및 축전지 제조, 인쇄공업, 크레용 및 페인트 안료, 농약, 자동차 배기가스 등이다. 인체에 미치는 영향은 소화기, 호흡기, 음식물, 피부로 흡수되어 체내에 축적되고 흡수된 납의 99%가 골수에 축적되어 헤모글로빈 생성을 저해하며 말초운동신경 기능을 저하시킨다. 뇌손상 및 행동장애를 유발하기도 한다.

사람의 Pb 함량은 90~400 mg으로 거의 음식물과 대기 중에서 섭취되는 Pb의 총량은 0.3~0.6 mg/l 일로 계산되며, 섭취된 Pb의 경우 흡수율은 6~10% 정도이며 그중 90%가 골격에 존재하며,^{61~63)} 혈액에는 15~40 $\mu\text{g}/100\text{mL}$ 정도이고 24시간 노로 배설되는 Pb의 함유량은 약 80 μg 이다⁶⁴⁾.

Pb의 독성작용은 SH-효소, porphyrin 생합성, ATPase, Lipoamide Dehydrogenase의 활성을 저해하며, 독성발현의 지표물질은 α -aminolevulin acid로 Pb와 함께 노로 배출되는 것을 측정할 수 있으며, 정상적인 노의 Pb 농도는 3.5 $\mu\text{g}/100\text{mL}$ 수준이다. Pb의 급성 독성 증상은 hemoglobin 결핍으로 인한 빈혈, 산통, 뇌 손상마비, 신장장애 등이 있으며, 만성 증상은 창백한 피부, 두통, 식욕감퇴를 들 수 있다. 독성 치료는 Pb과 복합체를 형성시켜 노의 배설량을 많게 해야 한다. 그 외에도 장기간 cortisone 치료 시 많은 양의 Pb이 뼈로부터 이동되어 독성을 유발했다⁶⁰⁾.

크롬은 2가, 3가, 6가 화합물로 존재하며, 2가 크롬은 매우 불안정한 물질이며, 3가 크롬은 물이나 알코올에 불용성이며, 산 또는 알칼리에 안정하다.

6가 크롬은 비용해성이고 대부분 산소와 강하게 결합되어 있으며 산화력이 강하고, 크롬 화합물 중 가장 유독하다. 배출원은 피혁, 합금제조업, 크롬 도금업, 시멘트제조업, 잉크, 페인트 및 플라스틱 안료공업 등이다. 인체에 미치는 영향은 호흡기와 피부를 통해 유입되어 간장, 신장, 골수에 축적되며, 신장, 대변을 통해 배출

된다. 폐기종, 폐부종, 만성기관지염, 접촉피부염, 구토 등을 유발한다.

구리의 배출원은 구리제련, 주물 작업, 도금작업, 동전주조, 자동차 부품 생산 공정, 산 세액, 광산 등이다. 인체에 미치는 영향은 단기간 노출에서는 빈혈, 두통, 현기증, 오한, 발열 등 금속 열 증상 및 구진, 수포 등 피부염이 발생하고, 장기간 노출에서는 간 섬유증, 간 경변 등 간질환과 식욕부진, 구토 메스꺼움, 두통, 현기증 등을 일으킨다. Table 4는 중금속의 특성들이다.

Table 4. The physical properties of heavy metals

Property	Cadmium (Cd)	Lead (Pb)	Chromium (Cr)	Copper (Cu)
Molecule weight	112.4	207.2	52.0	63.5
Density	8.64 (20°C)	11.34 (16°C)	7.19 (20°C)	8.92 (20°C)
Melting point	320.9°C	327.4°C	1,905°C	1,083°C
Boiling point	767°C	1,750°C	2,200°C	2,570°C

6. Tannin

Tannin은 여러 가지 식물체내에 널리 존재하고 있으며 가수 분해하여 polyphenol acid를 생성하는 물질의 총칭이나 일정한 화합물은 아니다. water, alcohol, acetone에 녹고 benzene, chloroform, eter 등에는 거의 녹지 않으며 금속과 결합하여 불용성 물질을 생성한다. 이들 가운데에는 화학구조가 다른 성분이 많다고 하여⁶⁵⁾, 또한 이를 함유하는 식물의 종류와 부위가 틀리면 tannin의 성질도 틀리고 같은 식물 같은 장소에서도 각기 다른 tannin이 많이 섞여 있는 수가 많으며 더욱이 tannin은 매우 불안정하여 쉽게 산화 중합하므로 이를 따로따로 분리하기가 어려운 물질로 알려져 있다⁶⁶⁾.

이러한 tannin은 식물체에 널리 분포되어 있는 2차대사 산물의 하나로써 다양한 구조와 분자량을 가지며⁶⁷⁾, 단백질 및 금속이온과 결합하는 특성을 가진 polyphenol 을 총칭하는 것으로서 hydrolysable tannin과 condensed tannin 등이 있다

Hydrolysable tannin은 많은 phenolic acids가 ester 결합에 의해 연결된 polyalcohol 로 된 carbohydrate core를 가지므로 polyester type 구조에 기인한 간단한 구조인 다 가 alcohol과 phenol carbonic acid로 분해된다. 이러한 tannin은 다양한 종류의 alcohol 과 phenol carbonic acid로 분해되기 때문에 다종의 tannin 구조를 형성한다.

Fig. 4에 condensed tannin의 구조를 나타냈으며, carbohydrate core를 가지지 않고 flavonoid-3-이을 기본 구성단위로 precursor의 중합에 의해 형성되는 것이다⁶⁸⁾. 이러한 tannin의 구조는 명확히 밝혀지진 않았으나 (-)-epicatechin, (+)-catechin의 구조를 확인하였다.

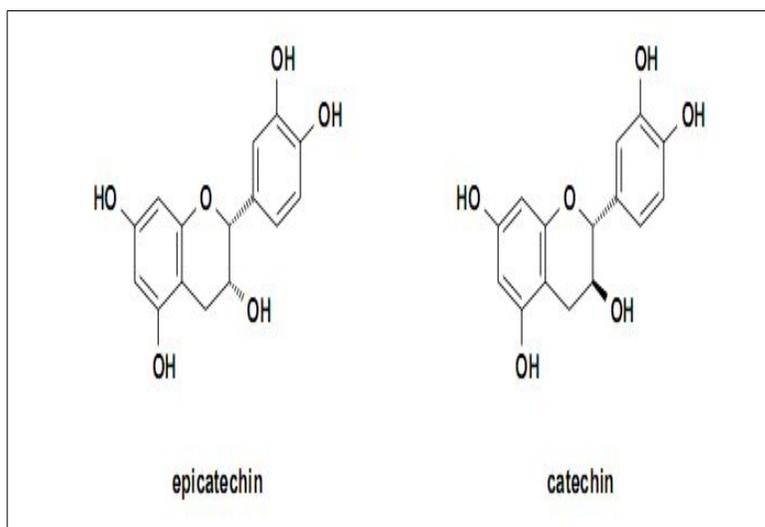


Fig. 4. Structure of Condensed tannins.

Tannin을 함유하는 물질이 금속 이온을 흡착하는 기작은 tannin 화합물에 함유 된 phenolic group 중의 수산기가 2개의 H⁺를 배출하고 2가 금속 양이온과 결합 하여 ring을 만드는 것³⁴⁾과 phenolic monomer의 catechol ring 에 금속 이온이 chelate 되는 것⁶⁹⁾으로 알려져 있다. tannin은 낙엽에 보통 3%~25%까지 함유되어

있으며 이러한 tannin은 앞에서 언급한 기작에 따라 H^+ 와의 교환이 이루어져 금속 이온과 결합이 매우 용이한 물질이므로 흡착에 매우 효과적이라 하였다³³⁾. Tannin의 흡착 과정은 물리적 결합이 아닌 화학적 이온 교환에 의한 결합으로써³³⁾ 그 결합 강도가 매우 강하지만 수용성이라는 tannin의 성질에 의해 수 중 용출됨에 따라 그 제거능이 낮아지는 현상 또한 예측되어지고 있다. J. A. Leenheer⁷⁰⁾에 의해 두 가지의 결합 방법으로 구분하였는데 Fig. 5에서 보여 지듯이 tannin과 divalent metal cations와의 이온 교환에 의한 결합을 outer-sphere complex와 inner-sphere complex binding으로 구분하였다.

이러한 구조는 어떠한 특정 식물체 부위에 해당되는 것이 대부분이며 기본 구조 외의 condensed tannin의 구조는 매우 다양하기 때문에 여러 구조들이 보고되고 있다.

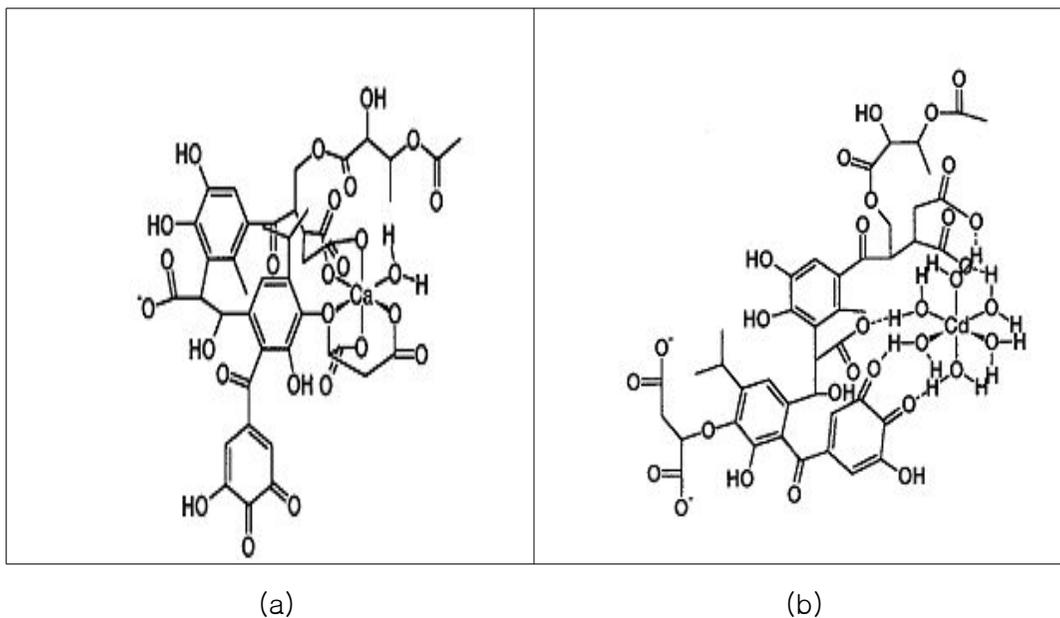


Fig. 5. Structural model of inner-sphere complex (a) and outer-sphere complex (b) of the metal binding fraction.

7. 용수 등 중금속 허용기준

중금속과 관련된 각종 허용기준에 대하여 먹는물과 지하수 중 생활용수, 농업용수, 공업용수의 중금속 허용기준을 Table 5에 토양오염 우려기준 및 대책기준을 Table 6에 우리나라 농산물의 중금속 허용기준을 Table 7에 비료의 중금속 허용기준을 Table 8에 부산물비료의 중금속 허용기준을 Table 9에 매립시설 침출수 중금속 오염물질의 배출허용기준을 Table 10에 지정폐기물 기준을 Table 11에 나타내었다. 그리고 폐수 배출허용기준을 Table 12에 나타내었다^{71~77)}.

Table 5. Water quality criteria for heavy metals^{71,72)}

(unit : mg/L)

수 질 항 목	먹는물	생활용수	농·어업 용수	공업용수
Pb	0.05	0.1이하	0.1이하	0.2이하
As	0.05	0.05이하	0.05이하	0.1이하
Se	0.01	-	-	-
Hg	0.001	불검출	불검출	불검출
Cr ⁺⁶	0.05	0.05이하	0.05이하	0.1이하
Cd	0.005	0.01이하	0.01이하	0.02이하
B	1.0	-	-	-
Cu	1.0	-	-	-
Zn	3.0	-	-	-
Fe	0.3	-	-	-
Mn	0.3	-	-	-
Al	0.2	-	-	-

Table 6. The criteria of heavy metals of contamination on soil⁷³⁾

(unit : mg/kg)

오염물질	우려기준			대책기준		
	1지역	2지역	3지역	1지역	2지역	3지역
Cd	4	10	60	12	30	180
Cu	150	500	2,000	450	1,500	6,000
As	25	50	200	75	150	600
Hg	4	10	20	12	30	60
Pb	200	400	700	600	1,200	2,100
Cr ⁺⁶	5	15	40	15	45	120
Zn	300	600	2,000	900	1,800	5,000
Ni	100	200	500	300	600	1,500

Table 7. The criteria of heavy metals of agricultural products⁷⁴⁾

(unit : mg/kg)

농산물		Pb	Cd
곡류	쌀(현미제외)	0.2 이하	0.2 이하
	옥수수	0.2 이하	0.1 이하
두류	대두/팥	0.2 이하	0.1 이하
서류	고구마/감자	0.1 이하	0.1 이하
채소류	배추/시금치	0.3 이하	0.2 이하
	파	0.1 이하	0.05 이하
	무	0.1 이하	0.1 이하

Table 8. The criteria of heavy metals in fertilizer⁷⁵⁾

(unit : 성분함유 1%에 대하여 mg/kg)

구분	As	Cd
유안	0.005	-
과인산석회, 중과인산석회, 용과인	0.005	0.00018
용성인비	-	0.00015
황산카리	0.005	-
제2, 3종 복합비료	0.005	0.00018
제4종 복합비료	0.004	-

Table 9. The criteria of heavy metals in by-product of fertilizer⁷⁵⁾

(unit : mg/kg)

Cu	Ni	Pb	As	Hg	Zn	Cd	Cr
500 이하	50 이하	150 이하	50 이하	2 이하	900 이하	5 이하	300 이하

Table 10. The effluent standard for heavy metals in leachate from reclaiming facilities⁷⁶⁾

(unit : mg/L)

항목 지역	Cr	Fe	Zn	Cu	Cd	Hg	As	Pb	Cr ⁶⁺	Mn
	청정	0.5 이하	2 이하	1 이하	0.5 이하	0.02 이하	-	0.1 이하	0.2 이하	0.1 이하
가,나	2 이하	10 이하	5 이하	3 이하	0.1 이하	0.005 이하	0.5 이하	1 이하	0.5 이하	10 이하

Table 11. The criteria of heavy metals in designated waste⁷⁶⁾

(unit : (mg/L)

유해물질	Cr ⁶⁺	Cu	Pb	As	Hg
기 준	1.5	0.3	3	1.5	0.005

Table 12. The effluent standard for heavy metals in waste water⁷⁷⁾

(unit : mg/L)

항목	지역구분			
	청정지역	가 지역	나 지역	특례지역
Cr	0.5 이하	2 이하	2 이하	2 이하
Fe	2 이하	10 이하	10 이하	10 이하
Zn	1 이하	5 이하	5 이하	5 이하
Cu	1 이하	3 이하	3 이하	3 이하
Cd	0.02 이하	0.1 이하	0.1 이하	0.1 이하
Hg	0.001 이하	0.005 이하	0.005 이하	0.005 이하
As	0.05 이하	0.25 이하	0.25 이하	0.25 이하
Pb	0.1 이하	0.5 이하	0.5 이하	0.5 이하
Cr ⁺⁶	0.1 이하	0.5 이하	0.5 이하	0.5 이하
Mn	2 이하	10 이하	10 이하	10 이하

III. 실험방법 및 재료

1. 시약 및 재료

1) 중금속 용액의 조제

본 실험에 사용한 중금속 용액을 제조하기 위하여 필요한 시약으로는 Junsei Chemical Co의 특급시약을 사용하였으며, $Pb(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, K_2CrO_4 를 이용하여 각각 1000 mg/L을 만든 후 실험 시 10, 25, 50, 100 mg/L용액으로 희석하여 사용하였다.

2) 낙엽

흡착제로 떡갈나무, 무화과나무, 은행나무, 참나무, 포플러, 플라타너스 잎으로 모두 6가지 잎을 사용하였으며 조선대학교 및 부근 숲에서 채취하여 불순물을 제거한 다음 증류수로 수 회 세척하고 건조시켜 입경 범위를 45~150 μm 으로 분쇄하여 보관하여 사용하였다.

2. 실험방법

1) Tannin 함량

시료 0.2 g과 80°C 열수 70 ml을 mess flask에 넣고 80°C 항온수조에서 30분간 가온하여 추출한다. 방냉 후 100 ml로 하여 여과한다. 이때 최초 20 ml를 버리고 20 ml 이후의 여과액을 측정용 시료 용액으로 사용한다.

이렇게 조제된 여과액 5 ml와 주석산철시약($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + Rochelle salt 500mg/100ml H_2O) 5 ml를 25 ml volumetric flask에 넣고 pH7.5로 조절된 완충액(0.066M $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ + 0.066M KH_2PO_4 /1L)으로 정용하여 발색 시킨 후 Spectro - photometer(Jasco V-530)로 540nm에서 흡광도를 측정하였다.

2) 낙엽별 중금속이온 농도에 따른 제거능

흡착제 종류에 따른 흡착효과를 알아보기 위하여 6가지(떡갈나무, 은행나무, 무화과나무, 플라타너스나무, 참나무, 감나무)낙엽과 활성탄을 사용하여 T-Cr, Pb, Cd, Cr⁶⁺의 중금속이온과 반응시켰다.

초기 중금속 이온의 농도는 50 mg/L 이고, 100 ml를 300 ml 삼각플라스크에 각각의 낙엽 2 g를 넣은 후 20℃ 120rpm으로 4시간 동안 진탕기에서 진탕하였다.

3) 낙엽의 중금속 흡착용량

4가지 나뭇잎의 최적 흡착량을 알아 보이기 위하여 0.5 g, 1.0 g, 2.0 g, 4.0 g의 양을 변화시켜 중금속 이온(T-Cr, Pb, Cd, Cr⁶⁺)의 농도는 50 mg/L으로 100 ml를 300 ml 삼각플라스크에 각각의 낙엽 2 g를 넣은 후 20℃ 120rpm으로 4시간 동안 진탕기에서 진탕하였다.

4) 온도에 따른 중금속 이온 제거

낙엽의 중금속 이온 흡착 제거에 대한 반응 온도와 관계는 물리적인 흡착은 저온에서 흡착성이 증가하나, 액상흡착에서 피흡착물질의 세공확산이 흡착 속도를 지배하므로 온도를 상승시켜 확산속도를 크게 하는 것이 흡착 속도에 좋은 영향을 미친다고 할 수 있다. 또한, 낙엽과 같이 통수저항이 큰 액체는 점도가 커서 상온 범위에서 승온시키는 것이 효과적인 것으로 알려져 10℃, 20℃, 30℃, 50℃에서 10, 25, 50, 100 mg/L의 농도 변화로 0.5, 1, 2, 4시간의 동안 반응시켜 온도의 변화에 따른 제거효율을 알아보았다.

일반적으로 사용되는 침전법의 원리에서처럼 염기성 상태에서는 용액 중의 OH 이온이 양전하를 띤 중금속과 결합하여 침전하기 때문에 중금속의 침전에 의한 제거가 일어나게 되기도 한다.

또한 임 등²⁹⁾은 커피 지꺼기를 이용한 폐수중의 중금속 제거에 관한 연구에서 Pb와 Cd는 pH 3~5사이에서 흡착율이 증가하였으며, Cr 역시 pH가 낮을수록 높은 흡착율을 나타낸 바 있다.

본 연구에서 사용한 중금속 함유 용액의 pH는 2.9~5.1로 임 등²⁹⁾의 pH 영역에 들어 있기 때문에 pH 조절을 하지 않고 그대로 사용하였으며, 그에 따른 등온 흡착식, 흡착속도, 흡착열역학 특성 등의 결과를 비교하였다.

5) 중금속 이온의 존재형태

낙엽중의 중금속의 존재형태는 Stover 등⁷⁸⁾의 추출방법에 따라 추출하였다. 즉, Fig.6에 나타낸 바와 같이 건조한 시료 0.5 g을 비이커에 넣어 추출제를 가하여 연속 추출하였다.

먼저 H₂O 25 ml로 16시간 추출하였으며, KNO₃로 추출한 잔사는 다음의 추출제 0.5M KF 140 ml로 16시간 추출하였으며, KF로 추출한 잔사는 0.1M PYR (pyrophosphate) 40 ml로 16시간 추출하였고, PYR로 추출한 잔사는 0.1M EDTA (ethylene diamine tetra acetic acid) 40 ml로 8시간 2회 추출하였으며, EDTA로 추출한 잔사는 마지막 추출제 0.1M HNO₃ 25 ml로 16시간 추출하여 같은 방법으로 조작하였다.

3. 분석기기

중금속 함량은 플라즈마 원자 방출 분광분석기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry ; ICP-AES(Agilent 7500a)와 tannin은 Spectrophotometer(Jasco V-530)를 사용하였다.

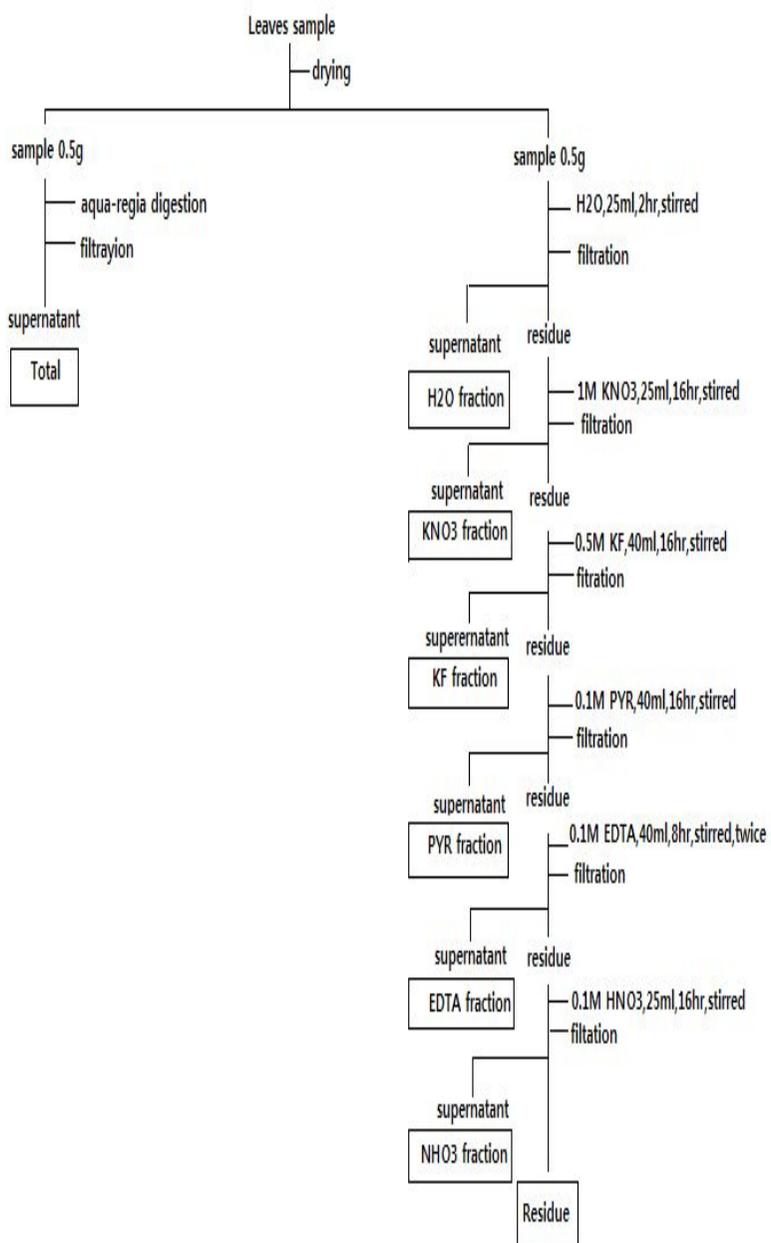


Fig. 6. Sequential extraction applied by the Stover method.

IV. 결과 및 고찰

1. 낙엽별 중금속 이온 제거

Fig.7, 8에 6가지 낙엽과 활성탄을 사용하였을 때 Cd의 제거효율을 나타냈고, 초기 Cd의 농도는 50.4 mg/L 이다.

떡갈나무, 은행나무, 무화과나무, 플라타너스나무, 참나무, 감나무의 낙엽 및 활성탄을 사용하였을 때 4시간 반응후의 잔존 Cd농도는 Fig. 7과 같이 각각 13.2, 20.2, 11.4, 22.5, 11.2, 3.0 및 24.4 mg/L이고, 제거효율은 Fig. 8과 같이 각각 73.7%, 59.9%, 77.3%, 55.3%, 77.8%, 94.0% 및 51.6%로 나타나 감나무낙엽을 사용하였을 경우 가장 높은 제거효율을 나타냈고, 참나무, 떡갈나무, 무화과나무 낙엽을 사용한 경우에도 77% 이상의 제거효율로 활성탄을 사용하였을 때의 제거 효율 51.6%보다 Cd 제거효율이 높게 나타났다.

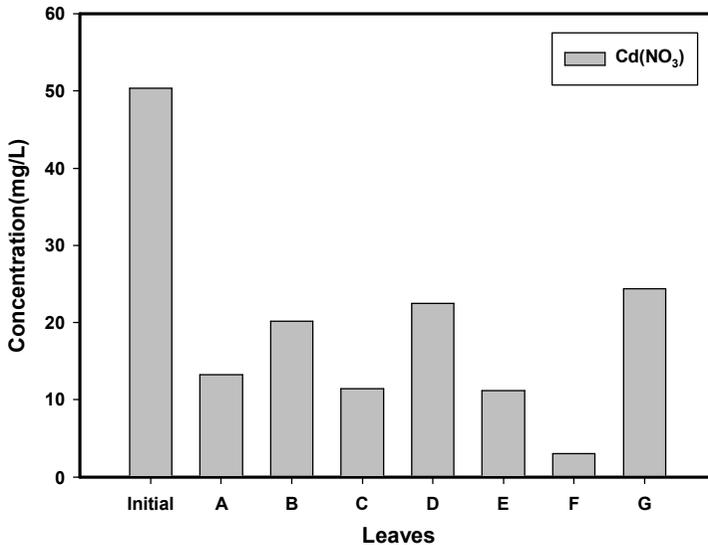


Fig. 7. Comparison of Cd adsorption for various leaves with activated carbon (A : Daimyo Oak, B : Ginkgo, C : Ficus carica, D : Platanus, E : Oak, F : Persimmon, G : Active carbon).

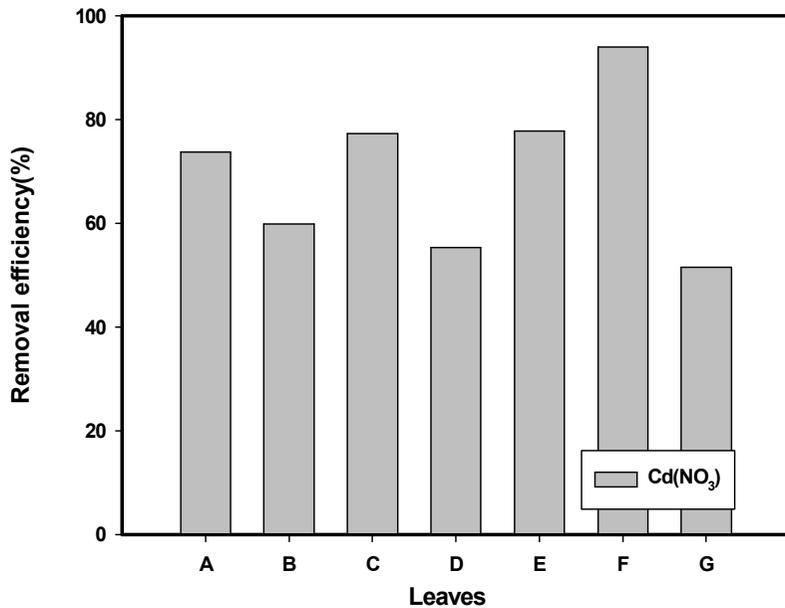


Fig. 8. Comparison of removal efficiency of Cd for various leaves. with activated carbon (A : Daimyo Oak, B : Ginkgo, C : Ficus carica, D : Platanus, E : Oak , F : Persimmon, G : Active carbon).

Fig. 9, 10에는 6가지 낙엽과 활성탄을 사용하였을 때 Pb의 제거효율을 나타냈고, 초기 Pb의 농도는 52.7 mg/L 이다.

떡갈나무, 은행나무, 무화과나무, 플라타너스, 참나무, 감나무의 낙엽 및 활성탄을 사용하였을 때 4시간 반응후의 잔존 Pb농도는 Fig.9와 같이 각각 3.5, 6.2, 11.9, 1.7, 2.9, 1.1 및 4.1 mg/L이고, 제거효율은 Fig.10과 같이 각각 93.4%, 88.2%, 77.3%, 96.7%, 94.3%, 97.8% 및 92.2%로 감나무 낙엽을 사용하였을 경우 가장 높은 제거효율을 나타냈다.

떡갈나무, 플라타너스, 참나무, 낙엽을 사용한 경우에도 93% 이상의 제거효율로 활성탄을 사용하였을 때의 제거효율 92.2%보다 Pb 제거효율이 높았다.

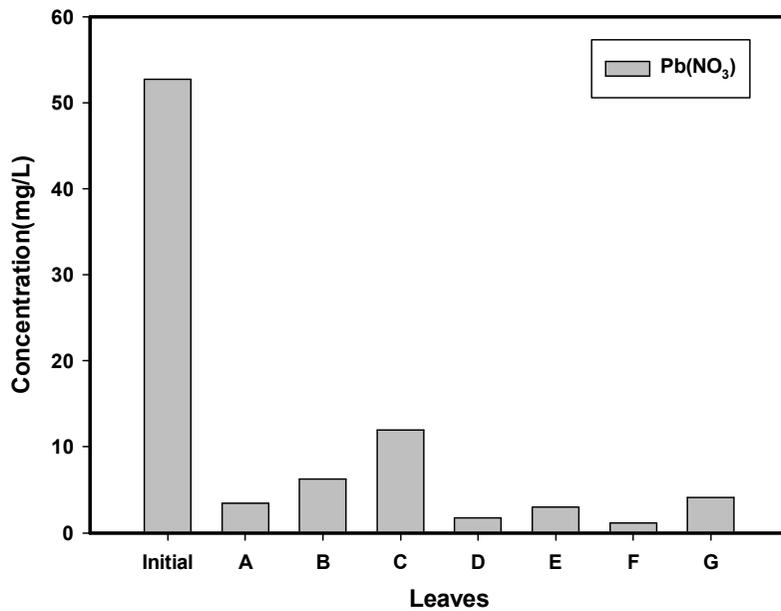


Fig. 9. Comparison of Pb adsorption for various leaves with activated carbon (A : Daimyo Oak, B : Ginkgo, C : Ficus carica, D : Platanus, E : Oak , F : Persimmon, G : Active carbon).

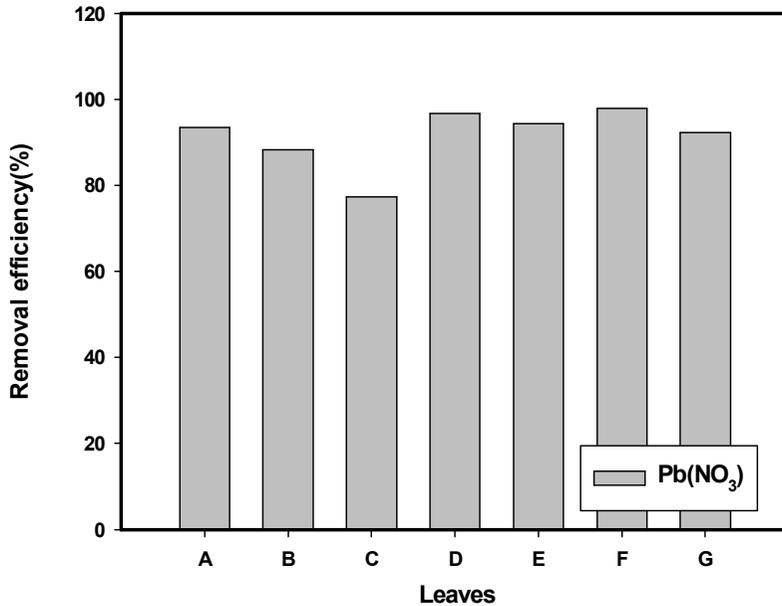


Fig. 10. Comparison of removal efficiency of Pb for various leaves with activated carbon (A : Daimyo Oak, B : Ginkgo, C : Ficus carica, D : Platanus, E : Oak , F : Persimmon, G : Active carbon).

Fig. 11, 12에 6가지 낙엽과 활성탄을 사용하였을 때 T-Cr의 제거효율을 나타냈고, 초기 T-Cr의 농도는 49.8 mg/L 이다.

떡갈나무, 은행나무, 무화과나무, 플라타너스나무, 참나무, 감나무의 낙엽 및 활성탄을 사용하였을 때 4시간 반응후의 잔존 T-Cr농도는 Fig.11과 같이 각각 20.0, 38.6, 42.2, 12.9, 30.9, 22.3 및 29.8 mg/L이고, Fig.12와 같이 제거효율은 각각 59.9%, 22.7%, 15.4%, 74.2%, 38.1%, 55.2% 및 40.2%로 플라타너스낙엽을 사

용하였을 경우 가장 높은 제거효율을 나타냈으며, 떡갈나무, 감나무 낙엽을 사용한 경우에도 55% 이상의 제거효율로 활성탄을 사용하였을 때의 제거효율 40.2%보다 T-Cr 제거효율이 높았다.

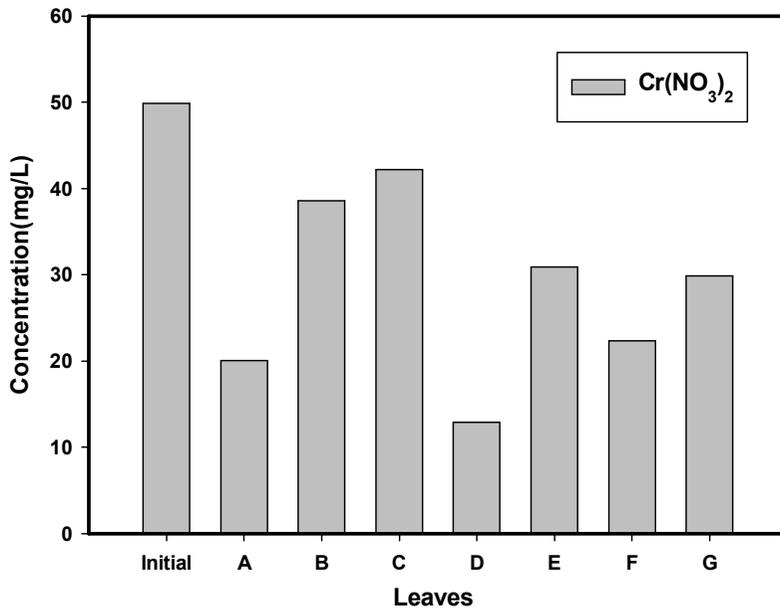


Fig. 11. Comparison of T-Cr adsorption for various leaves with activated carbon (A : Daimyo Oak, B : Ginkgo, C : Ficus carica, D : Platanus, E : Oak , F : Persimmon, G : Active carbon).

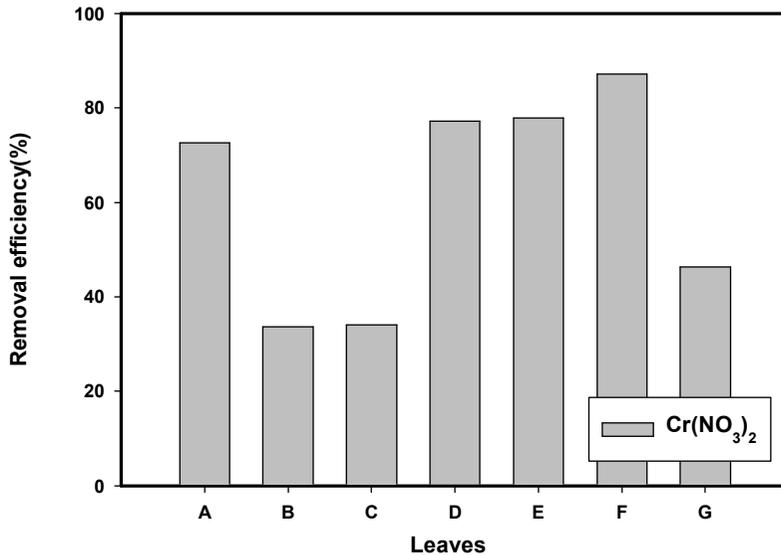


Fig. 12. Comparison of removal efficiency of T-Cr for various leaves with activated carbon (A : Daimyo Oak, B : Ginkgo, C : Ficus carica, D : Platanus, E : Oak , F : Persimmon, G : Active carbon).

Fig. 13, 14에 6가지 낙엽과 활성탄을 사용하였을 때 Cr^{6+} 의 제거효율을 나타냈고, 초기 Cr^{6+} 의 농도는 50.6 mg/L 이다.

떡갈나무, 은행나무, 무화과나무, 플라타너스나무, 참나무, 감나무의 낙엽 및 활성탄을 사용하였을 때 4시간 반응후의 잔존 Cr^{6+} 농도는 Fig.13과 같이 각각 23.1, 13.7, 23.8, 5.8, 22.6, 31.1 및 10.7 mg/L이고, Fig.14와 같이 제거효율은 각각 54.4%, 72.9%, 52.9%, 88.6%, 55.4%, 38.5% 및 78.8%로 플라타너스낙엽을 사용하였을 경우 가장 높은 제거효율을 나타냈으며, 활성탄을 사용하였을 때의 제거

효율 78.8%보다 Cr^{6+} 제거효율이 높았다.

渡辺 등⁷⁹⁾도 낙엽에 의한 크롬 광재 중의 6가 크롬 제거와 떡갈나무, 은행나무, 플라타너스 낙엽을 사용하였을 때와 저농도(10^{-3}M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)영역에서는 활성탄에 의한 Cd 제거효율이 높았으나 고농도(10^{-2}M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$)영역에서는 낙엽이 활성탄을 사용하였을 때 보다 제거효율이 높음을 보고한 바 있고, 더욱이 이들 낙엽이 Cu, Zn, Pb, Hg, Fe, Cr^{3+} , Cr^{6+} 을 제거 할 수 있음을 나타내었다.

또한 연 등⁸⁰⁾은 염록체를 이용한 수중에서의 중금속 흡착 및 탈착특성에서 플라타너스, 상수리나무, 은행나무, 소나무의 잎을 사용하였을 때 Cd의 흡착 제거 가능성을 나타낸 바 있으며, 이³⁸⁾도 식물 잎을 이용한 중금속 이온의 제거에 관한 연구에서 오동나무, 향나무, 떡갈나무, 목련, 은행나무, 플라타너스, 감나무 잎을 사용하여 Pb, Ni, Co, Cu의 제거 가능성을 보고한 바 있다.

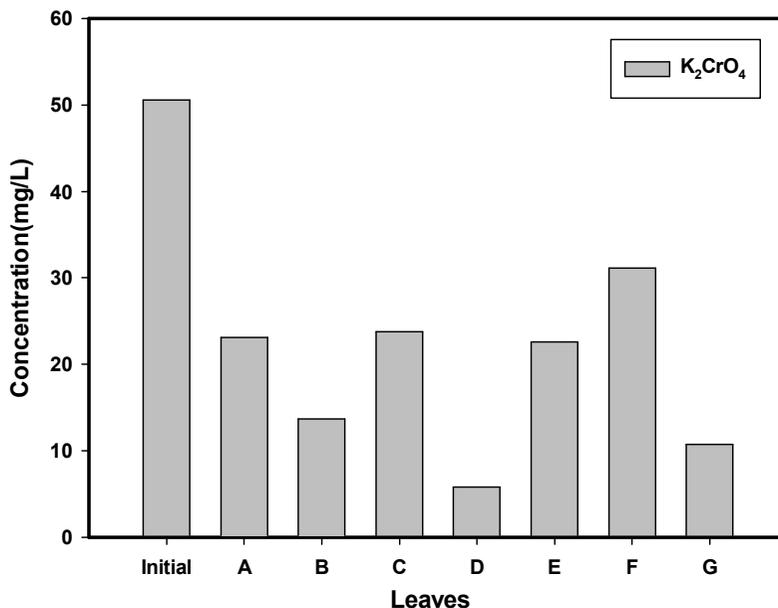


Fig. 13. Comparison of Cr^{6+} adsorption for various leaves with activated carbon (A : Daimyo Oak, B : Ginkgo, C : Ficus carica, D : Platanus, E : Oak , F : Persimmon, G : Active carbon).

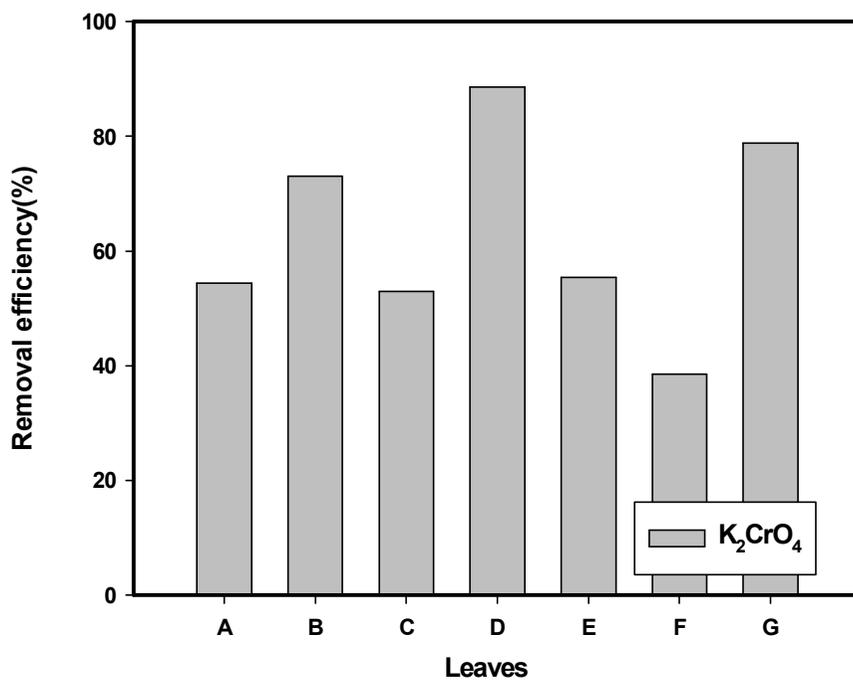


Fig. 14. Comparison of removal efficiency of Cr^{6+} for various leaves with activated carbon (A : Daimyo Oak, B : Ginkgo, C : Ficus carica, D : Platanus, E : Oak , F : Persimmon, G : Active carbon).

2. 낙엽별 중금속 흡착용량

Fig. 15에는 Fig. 8에서 Cd 제거효율이 높았던 감나무와 참나무의 낙엽을 사용하여 각 낙엽의 첨가량에 따른 Cd 제거효율을 나타내었으며, 낙엽의 첨가량은 0.5~4.0 g이다.

감나무 낙엽 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 g를 첨가하였을 때 Cd의 제거효율은 Fig.15와 같이 각각 88.7%, 92.6%, 94.0%, 96.1%로써 낙엽의 첨가량을 늘리면 제거효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 각각의 첨가량에서 낙엽 1 g당 Cd의 제거량을 보면 각각 8.74, 4.56, 2.31, 1.18 mg으로써 첨가량이 늘면 낙엽 1 g당 제거량은 적어지는 경향을 나타냈다.

한편 참나무의 경우를 보면 참나무 낙엽 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 g 첨가하였을 때 Cd의 제거효율은 각각 61.9%, 72.0%, 78.8%, 79.4%로 낙엽의 첨가량에 따라 제거효율이 증가하였고, 낙엽 1 g당 제거량은 각각 6.1, 3.6, 1.9, 0.98 mg으로 첨가량에 따라 적어지는 경향을 보였다.

위의 결과로부터 이후의 Cd의 제거실험에서는 감나무 낙엽을 사용하였다.

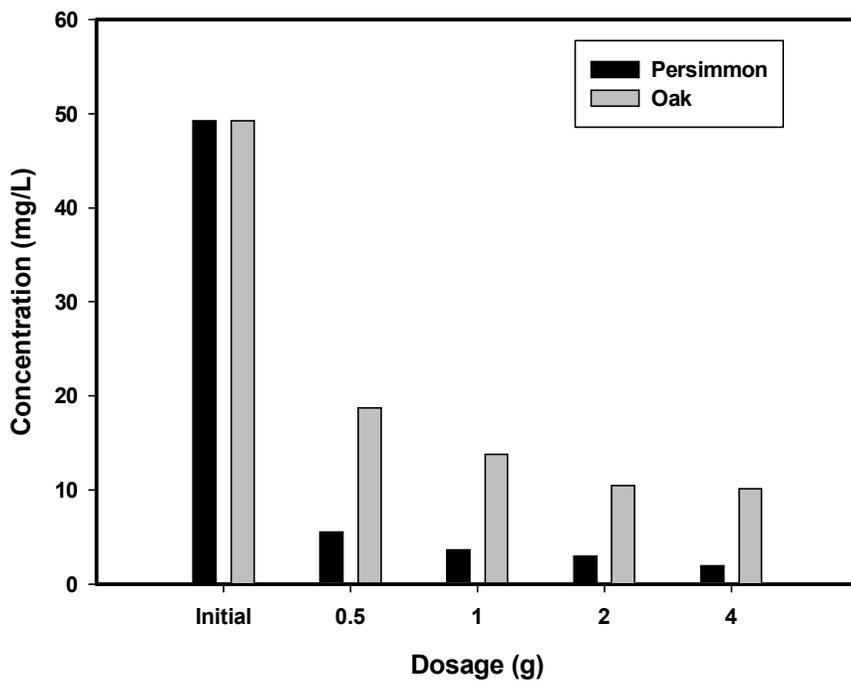


Fig. 15. Effect of amount of persimmon and oak leaves on the adsorption of Cd.

Fig. 16에는 Fig. 10에서 Pb 제거효율이 높았던 감나무와 플라타너스의 낙엽을 사용하여 각 낙엽의 첨가량에 따른 Pb 이온 제거효율을 나타내었고, 낙엽의 첨가량은 0.5~4.0 g이다.

플라타너스 낙엽 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 g를 첨가하였을 때 Pb의 제거효율은 각각 94.3%, 96.1%, 96.7%, 97.4%로써 낙엽의 첨가량을 늘리면 제거효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 각각의 첨가량에서 낙엽 1 g당 Pb의 제거량을 보면 각각 8.54, 4.35, 2.19, 1.10 mg으로써 첨가량이 늘면 낙엽 1 g당 제거량은 적어지는 경향을 나타냈다.

한편 감나무의 경우를 보면 낙엽 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 g 첨가하였을 때 Pb의 제거효율은 각각 96.6%, 98.1%, 89.9%, 99.2%로 낙엽의 첨가량에 따라 제거효율이 증가하였고, 낙엽 1 g당 제거량은 각각 8.76, 4.45, 2.24, 1.12 mg으로 첨가량에 따라 적어지는 경향을 보였다.

위의 결과로부터 이후의 Pb의 제거실험에서는 감나무 낙엽을 사용하였다.

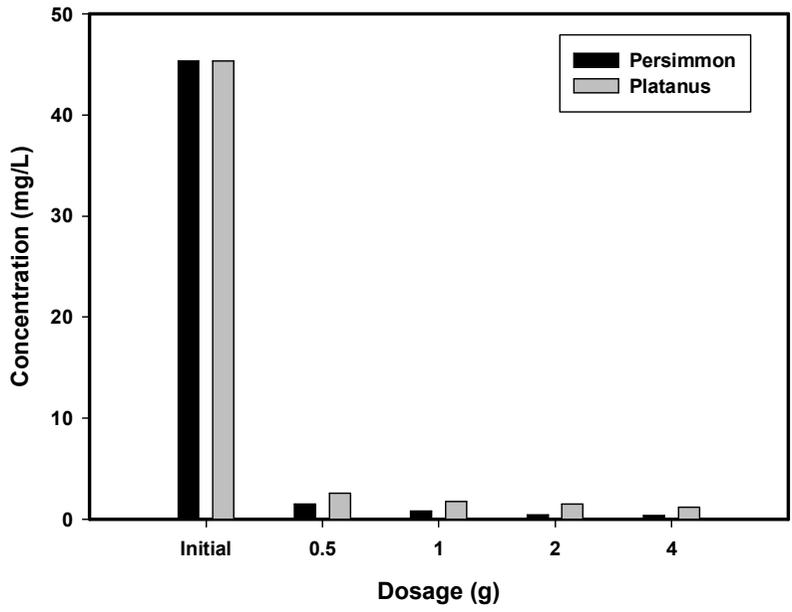


Fig. 16. Effect of amount of platanus and persimmon leaves on the adsorption of Pb.

Fig. 17에는 Fig. 12에서 T-Cr 제거효율이 높았던 감나무와 플라타너스의 낙엽을 사용하여 각 낙엽의 첨가량에 따른 T-Cr 제거효율을 나타내었고, 낙엽의 첨가량은 0.5~4.0 g이다.

플라타너스 낙엽 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 g를 첨가하였을 때 T-Cr의 제거효율은 각각 73.4%, 88.9%, 90.6%, 91.5%로써 낙엽의 첨가량을 늘리면 제거효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 각각의 첨가량에서 낙엽 1 g당 T-Cr의 제거량을 보면 각각 7.49, 4.53, 2.31, 1.17 mg으로써 첨가량이 늘면 낙엽 1 g당 제거량은 적어지는 경향을 나타냈다.

한편 감나무 낙엽의 경우를 보면 낙엽 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 g 첨가하였을 때 T-Cr의 제거효율은 각각 59.7%, 71.6%, 79.4%, 79.6%로 낙엽의 첨가량에 따라 제거효율이 증가하였고, 낙엽 1g당 제거량은 각각 6.08, 3.65, 2.02, 1.01 mg으로 첨가량에 따라 적어지는 경향을 보였다.

위의 결과로부터 이후의 T-Cr의 제거실험에서는 플라타너스 낙엽을 사용하였다.

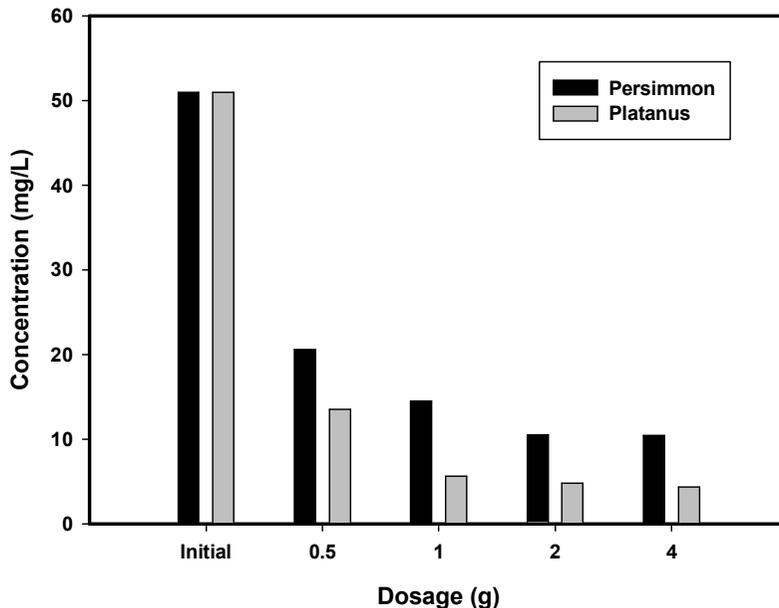


Fig. 17. Effect of amount of platanus and persimmon leaves on the adsorption of T-Cr.

Fig. 18에는 Fig. 14에서 Cr^{6+} 제거효율이 높았던 감나무와 플라타너스의 낙엽을 사용하여 각 낙엽의 첨가량에 따른 Cr^{6+} 제거효율을 나타내었고, 낙엽의 첨가량을 0.5~4.0 g이다.

플라타너스 낙엽 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 g을 첨가하였을 때 Cr^{6+} 의 제거효율은 각각 41.8%, 72.8%, 86.9%, 90.7%로써 낙엽의 첨가량을 늘리면 제거효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 각각의 첨가량에서 낙엽 1 g당 Cr^{6+} 의 제거량을 보면 각각 4.26, 3.71, 2.22, 1.16 mg으로써 첨가량이 늘면 낙엽 1 g당 제거량은 적어지는 경향을 나타냈다.

한편 은행나무의 경우를 보면 낙엽 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 g 첨가하였을 때 Cr^{6+} 의 제거효율은 각각 59.6%, 63.5%, 74.7%, 78.1%로 낙엽의 첨가량에 따라 제거효율이 증가하였고, 낙엽 1g당 제거량은 각각 6.08, 3.24, 1.91, 1.00 mg으로 첨가량에 따라 적어지는 경향을 보였다.

위의 결과로부터 이후의 Cr^{6+} 의 제거실험에서는 플라타너스 낙엽을 사용하였다.

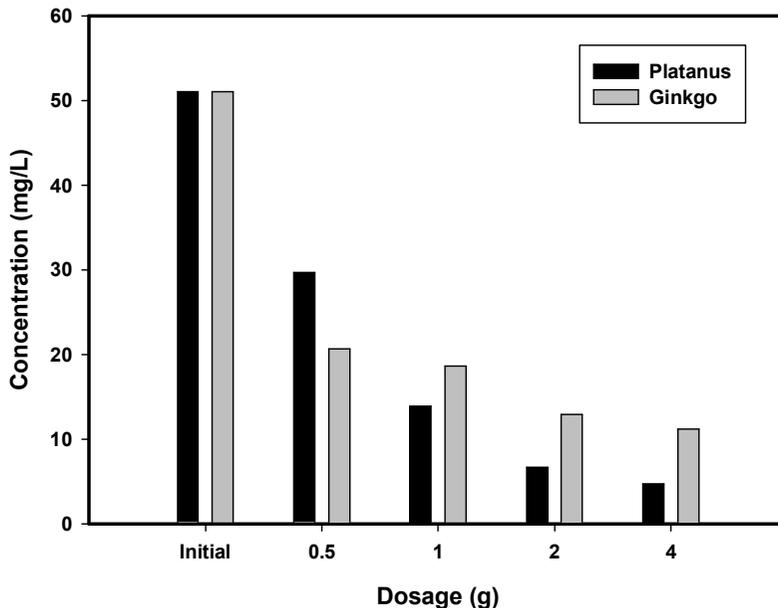


Fig. 18. Effect of amount of platanus and ginkgo leaves on the adsorption of Cr^{6+} .

3. 온도와 중금속이온 농도에 따른 제거

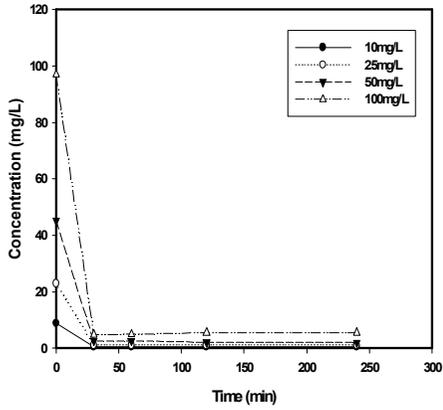
1) Cd 제거

Fig. 19에 나타낸 바와 같이 Cd제거에 효과가 좋은 감나무 낙엽(2.0 g)을 사용하여 각각의 반응 온도 10~50℃에서 또한 Cd 농도 10~100 mg/L가 되도록 조절하여 시간에 따른 Cd의 제거 변화를 나타내었다.

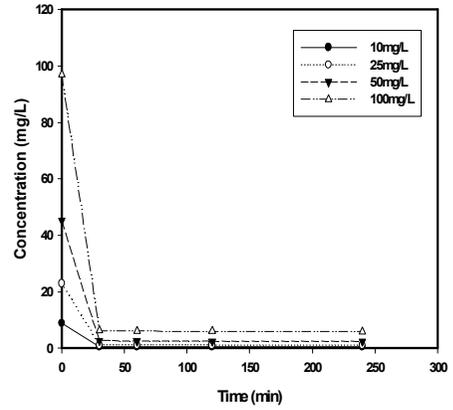
Cd은 어느 온도에서든 90%이상 제거되었다. 10℃에서 4시간 기준일 때 Cd의 제거 변화를 보면 초기 Cd 농도 10, 25, 50, 100 mg/L일 때 잔존 Cd은 0.5, 1.1, 2.1, 5.5 mg/L이었으며, 제거효율은 각각 94.0%, 95.2%, 95.4% 및 94.3%로 매우 양호한 제거효율을 나타내었다.

20℃에서 4시간 기준일 때 Cd의 제거효율은 10, 25, 50, 100 mg/L일 때 각각 94.1%, 95.2%, 94.6% 및 94%이었으며, 마찬가지로 30℃에서의 Cd의 제거효율은 각각 94.3%, 95.3%, 94.4% 및 94.2%를 보였고, 50℃에서의 Cd의 제거효율은 각각 94.2%, 93.9%, 93.3% 및 94.2%를 나타내었다.

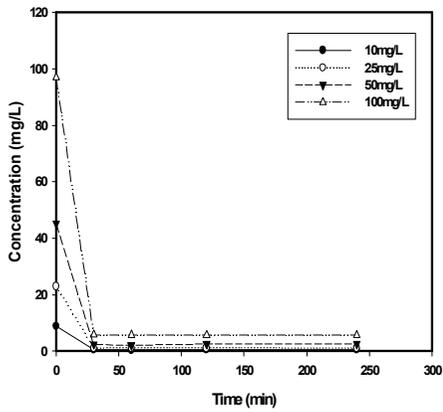
또한 Fig. 20에서처럼 각각의 온도에서 Cd 농도 50 mg/L일 때를 기준으로 제거효율을 검토한 결과 제거효율은 93.3%~95.4%로써 감나무 낙엽을 사용하여 Cd을 제거할 때 온도에 따른 제거 변화는 거의 없으며, 30분 후 흡착반응은 종결되었고, 고농도의 Cd 제거도 가능하였다.



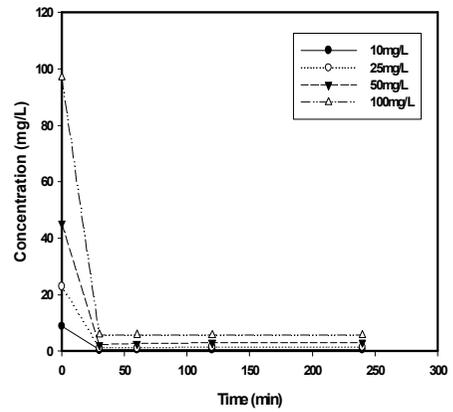
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 19. Effect of Cd concentration on the adsorption of Cd by persimmon leaves at 10°C(a), 20°C(b), 30°C(c), 50°C(d).

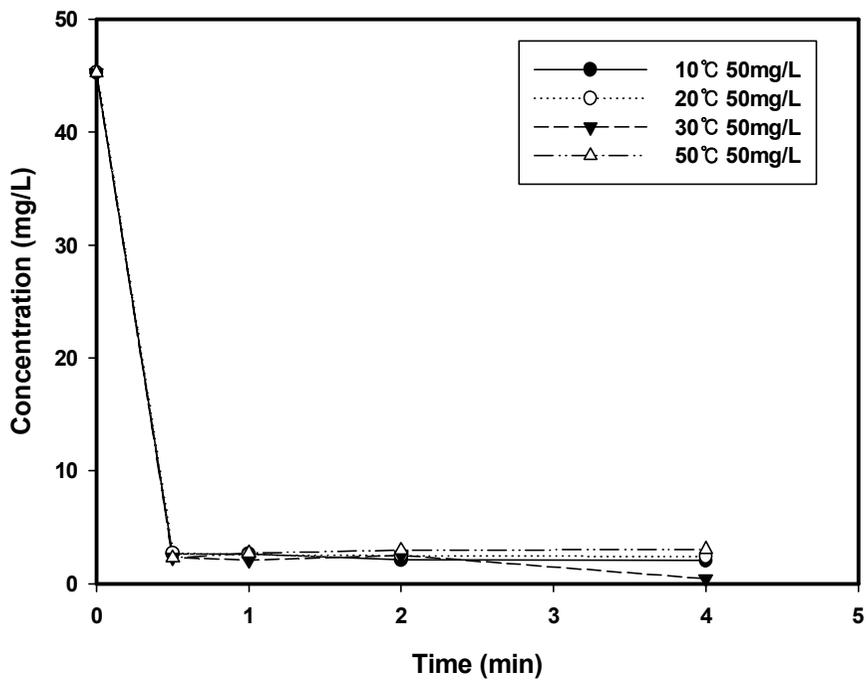


Fig. 20. Effect of Cd concentration on the adsorption of Cd by persimmon leaves at 50 mg/L

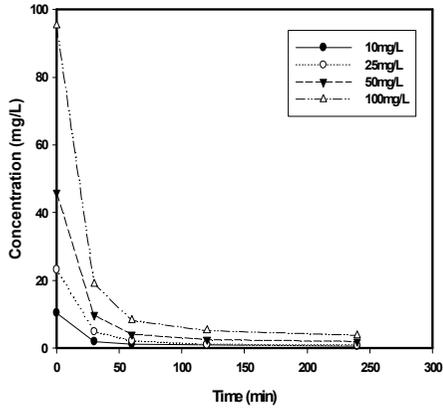
2) Pb 제거

Fig. 21에 나타낸 바와 같이 Pb제거에 효과 좋은 감나무 낙엽(2.0 g)을 사용하여 각각의 반응 온도 10~50℃에서 또한 Pb 농도 10~100 mg/L가 되도록 조절하여 시간에 따른 Pb의 제거 변화를 나타내었다.

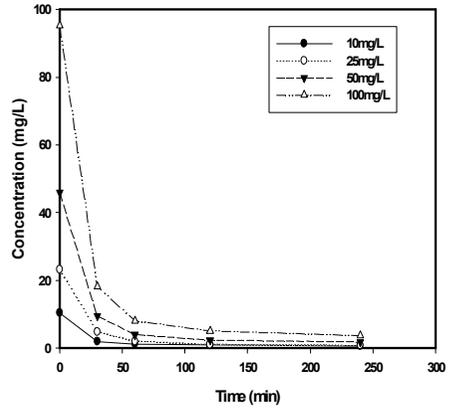
Pb은 어느 온도에서든 90%이상 제거되었는데, 10℃에서 4시간 기준일 때 Pb의 제거 변화를 보면 초기 Pb 이온 농도 10, 25, 50, 100 mg/L일 때 잔존 Pb은 0.7, 0.9, 2.0, 3.8 mg/L이며, 제거효율은 각각 93.3%, 96.1%, 95.7% 및 95.9%의 제거효율을 나타내었다.

20℃에서 4시간 기준일 때 Pb의 제거효율은 10, 25, 50, 100 mg/L일 때 각각 93.8%, 96.3%, 96.0% 및 96.1%이었으며, 마찬가지로 30℃에서의 Pb의 제거효율은 각각 94.2%, 96.6%, 96.2% 및 96.7%를 보였고, 50℃에서의 Pb의 제거효율은 각각 94.6%, 96.7%, 96.5% 및 97.0%를 나타내었다.

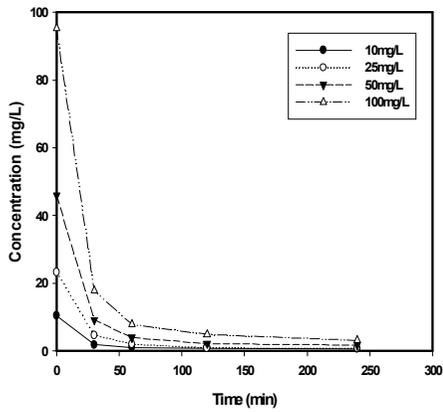
또한 Fig. 22에서처럼 각각의 온도에서 Pb 농도 50 mg/L일 때를 기준으로 제거효율을 검토한 결과 제거효율은 95.7%~96.5%로써 감나무 낙엽을 사용하여 Pb을 제거할 때 온도에 따른 제거 변화는 거의 없었으며, 1시간 경과한 후부터 흡착반응이 종결되었으며, 고농도의 Pb 제거도 가능하였다.



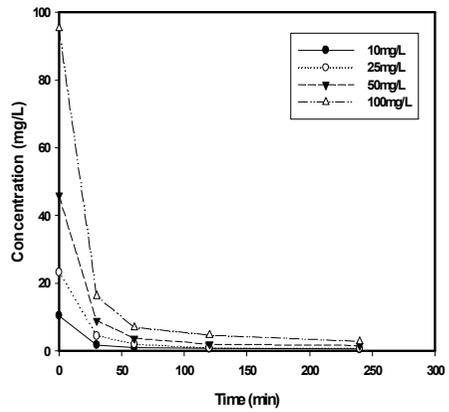
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 21. Effect of Pb concentration on the adsorption of Pb by persimmon leaves at 10°C(a), 20°C(b), 30°C(c), 50°C(d).

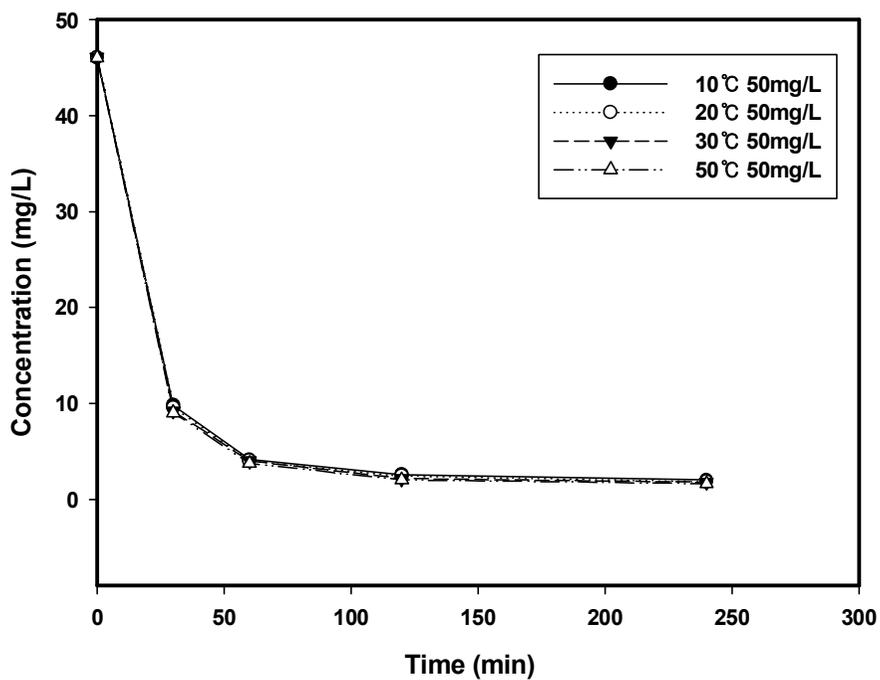


Fig. 22. Effect of Pb concentration on the adsorption of Pb by platanus leaves at 50 mg/L.

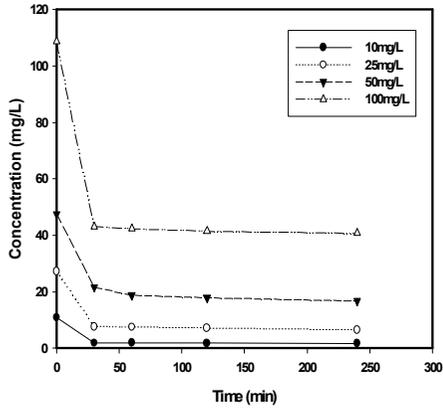
3) T-Cr 제거

Fig. 23에 나타낸 바와 같이 T-Cr제거에 우수한 플라타너스 낙엽(2.0 g)을 사용하여 각각의 반응 온도 10~50℃에서 또한 T-Cr 농도 10~100 mg/L가 되도록 조절하여 시간에 따른 T-Cr의 제거 변화를 나타내었다.

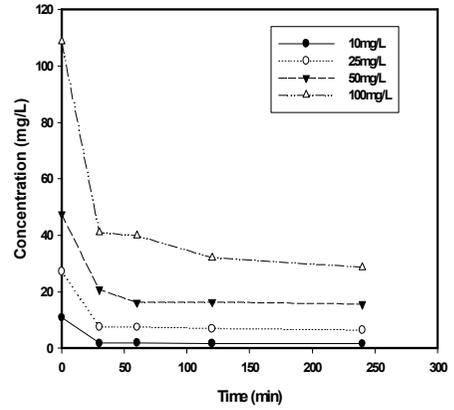
T-Cr은 어느 온도에서든 60%이상 제거되었으며, 10℃에서 4시간 기준일 때 T-Cr 의 제거 변화를 보면 초기 T-Cr 농도 10, 25, 50, 100 mg/L일 때 잔존 T-Cr 1.7, 6.5, 16.7, 40.7 mg/L이었으며, 제거효율은 각각 83.2%, 74.2%, 66.6% 및 59.7%의 제거효율을 나타내었다.

20℃에서 4시간 기준일 때 T-Cr의 제거효율은 10, 25, 50, 100 mg/L일 때 각각 83.8%, 74.7%, 68.8% 및 71.7%이었으며, 마찬가지로 30℃에서의 T-Cr의 제거효율은 각각 78.9%, 74.6%, 77.7% 및 74.4%를 보였고, 50℃에서의 T-C의 제거효율은 각각 73.9%, 75.5%, 77.8% 및 74.4%를 나타내었다.

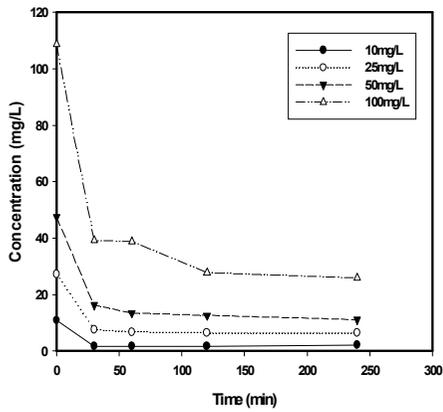
또한 Fig. 24에서처럼 각각의 온도에서 T-Cr농도 50 mg/L일 때를 기준으로 제거효율을 검토한 결과 제거효율은 66.6%~77.9%로써 플라타너스 낙엽을 사용하여 T-Cr을 제거할 때 온도 상승에 따른 제거 변화가 있었는데, 30~50℃에서 제거효율이 좋았으며, 1시간 이후부터 흡착반응이 종결되었다.



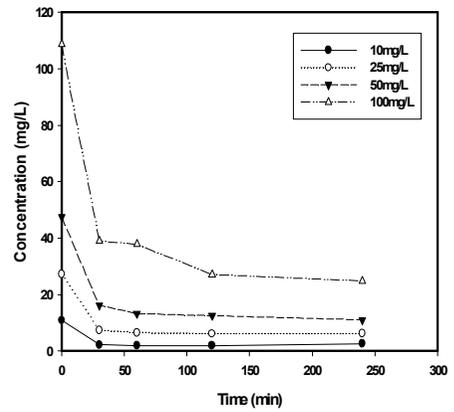
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 23. Effect of T-Cr concentration on the adsorption of T-Cr by platanus leaves at 10°C(a), 20°C(b), 30°C(c), 50°C(d).

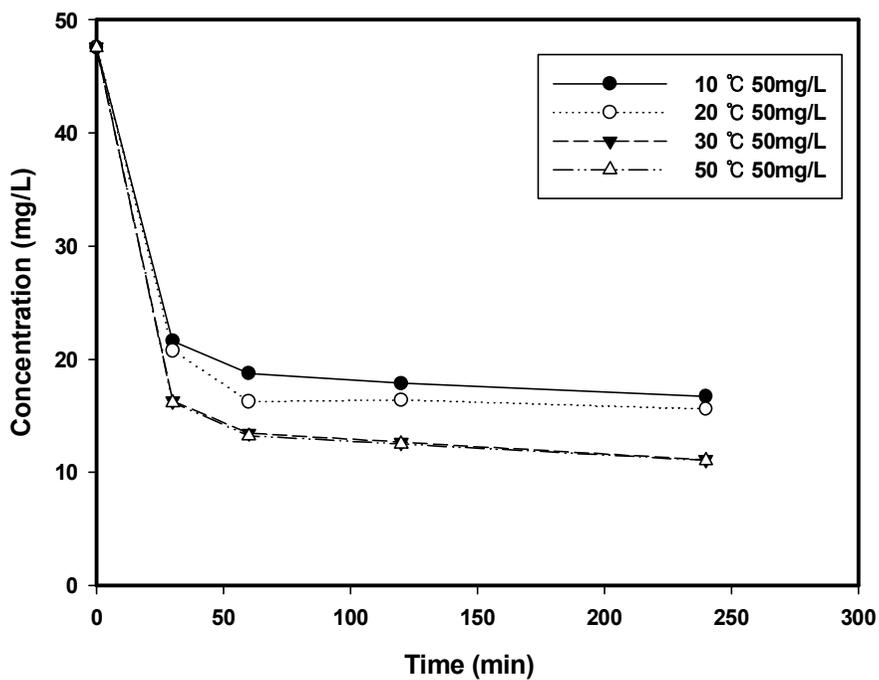


Fig. 24. Effect of T-Cr concentration on the adsorption of T-Cr by platanus leaves at 50 mg/L.

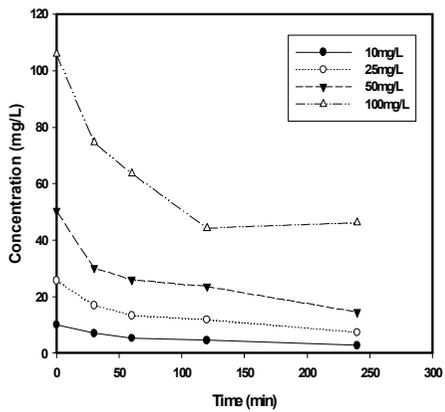
4) Cr⁶⁺ 제거

Fig. 25에 나타낸 바와 같이 플라타너스 낙엽(2.0 g)을 사용하여 각각의 반응 온도 10~50°C에서 또한 Cr⁶⁺ 농도 10~100 mg/L가 되도록 조절하여 시간에 따른 Cr⁶⁺의 제거 변화를 나타내었다.

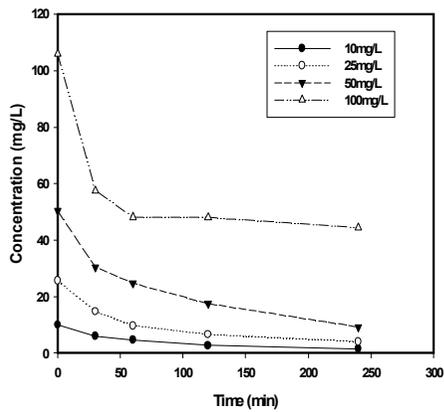
Cr⁶⁺은 어느 온도에서든 55%이상 제거되었으며, 10°C에서 4시간 기준일 때 Cr⁶⁺의 제거 변화를 보면 초기 Cr⁶⁺ 농도 10, 25, 50, 100 mg/L일 때 잔존 Cr⁶⁺은 2.7, 7.3, 14.5, 46.1 mg/L이었으며, 제거효율은 각각 72.7%, 71.5%, 71.2% 및 56.4%의 제거효율을 나타내었다.

20°C에서 4시간 기준일 때 Cr⁶⁺의 제거효율은 10, 25, 50, 100 mg/L일 때 각각 85.2%, 84.0%, 81.6% 및 58.1%이었으며, 마찬가지로 30°C에서의 Cr⁶⁺의 제거효율은 각각 86.8%, 85.5%, 84.5% 및 59.9%를 보였고, 50°C에서의 Cr⁶⁺의 제거효율은 각각 97.2%, 88.6%, 87.9% 및 60.7%를 나타내었다.

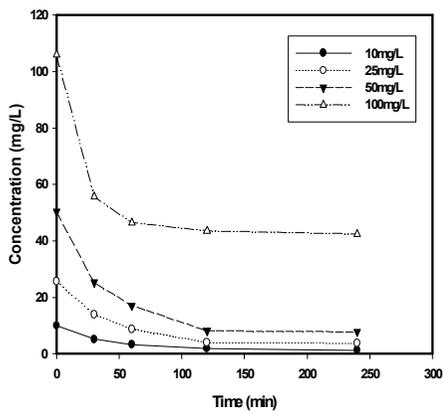
또한 Fig. 26와 같이 각각의 온도에서 Cr⁶⁺ 농도 50 mg/L일 때를 기준으로 제거효율을 검토한 결과 제거효율은 71.2%~87.9%로써 플라타너스 낙엽을 사용하여 Cr⁶⁺을 제거할 때 온도에 따른 제거 변화가 있었는데 30~50°C일 때 효과가 좋았고, 2시간 경과 후부터 흡착반응이 종결되었다.



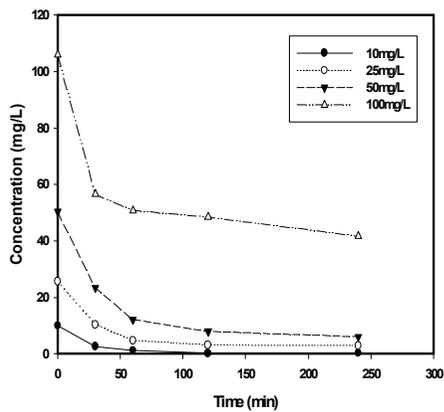
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 25. Effect of Cr^{6+} concentration on the adsorption of Cr^{6+} by platanus leaves at 10°C (a), 20°C (b), 30°C (c), 50°C (d).

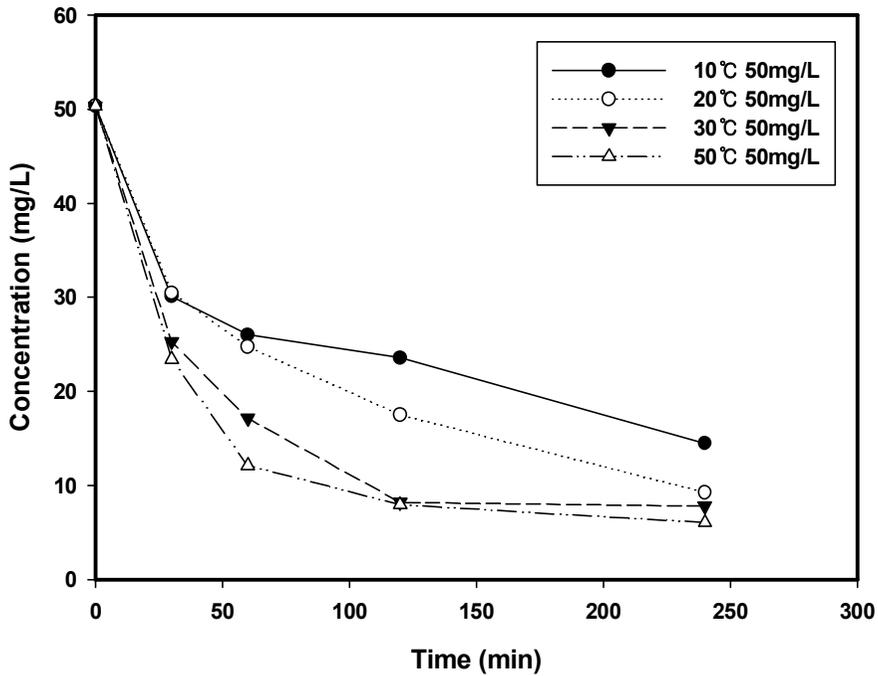


Fig. 26. Effect of Cr^{6+} concentration on the adsorption of Cr^{6+} by platanus leaves at 50 mg/L.

온도와 중금속이온 농도에 따른 제거 변화에서 Cd은 온도에 따른 제거 효율은 거의 없었으며, 30분 내에 흡착반응이 종결되었다. Pb의 온도에 따른 제거 효율은 거의 없었고, 1시간 경과한 후부터 흡착반응이 종결되었다. T-Cr은 30°C와 50°C에서 제거효율이 좋았고, 1시간 후 흡착 반응이 종결되었고, Cr^{6+} 도 10°C와 20°C보다 30°C와 50°C에서 제거효율이 좋았고, 2시간 이후 반응이 종결되어 평형상태를 유지하였다.

4. 등온 흡착식

액체-고체상 사이의 분리된 용질에 대해서 평형은 Langmuir model⁸¹⁾과 Freundlich model⁸²⁾ 같은 여러 흡착등온 모델이 제안되었다. Langmuir식은 균일 표면인 흡착체에 흡착질이 단분자층 흡착을 하는 이론식이다. 그러나 Langmuir의 흡착이론에 엄밀히 따르는 흡착체는 적으며, 또한 명확한 흡착 사이트가 존재하지 않을 뿐 만 아니라, 각각의 흡착 사이트가 같은 흡착 에너지를 갖지 않은 불균일 표면인 경우에는 주의가 필요하다.

Langmuir equation은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \dots\dots\dots(16)$$

여기에서 C_e 는 평형상태에서의 농도(mg/L)이며, 상수 a 는 이론적인 단분자층 흡착 용량(mg/g), b 는 흡착에너지(또는 평형정수)와 관계되는 정수(L/mg)로써 각각 C_e/q_e vs C_e plots의 절편과 기울기로부터 구할 수 있다.

한편, Freundlich식은 다음과 같다.

$$q_e = k_f c^n \dots\dots\dots(17)$$

여기에서 k 와 $1/n$ 은 Freundlich 의 isotherm 상수이다. $1/n$ 과 k 값은 $\log q_e$ vs $\log C$ 의 기울기와 절편이다.

Fig. 27에는 Freundlich 흡착 등온선을, Table 13에서는 Langmuir와 Freundlich 모델에서 있어서의 흡착평형정수를 나타내었으며, Table 13에서 나타낸 바와 같이 Langmuir와 Freundlich 두 모델을 적용하였을 때의 상관관계는 Langmuir 모델의 경우가 0~0.3017이고 Freundlich 모델의 경우에는 0.9827~0.9954로써 Freundlich 모델을 적용시켰을 때만 좋은 직선관계를 얻을 수 있었다. 이와 같이 감나무 낙엽에 Cd 흡착이 Freundlich 모델에 잘 따르는 것은 본 실험에 사용한 감나무 낙엽의 표면이 불균일한 표면 특성을 가지고 있기 때문일 것으로 사료된다.

정 등⁸³⁾은 생물질 재료에 의한 중금속 흡착에 관한 연구에서 녹차와 감귤피를 사용하여 Cu와 3가 Cr의 흡착을 수행한 결과 Langmuir 모델보다 Freundlich 모델에 잘 만족하고 있는 것으로 보고한 바 있으며, 황 등⁷⁷⁾도 폐 녹차 잎을 사용하여 Zn의 흡착에서 Freundlich 흡착 등온식에 잘 부합하고 있음을 보고하였고 이³⁸⁾도 식

물 잎을 이용한 Pb, Cu, Ni, Co의 흡착에 관한 연구에서 Langmuir 모델보다 Freundlich 모델에 더 적합함을 보고한 바 있다.

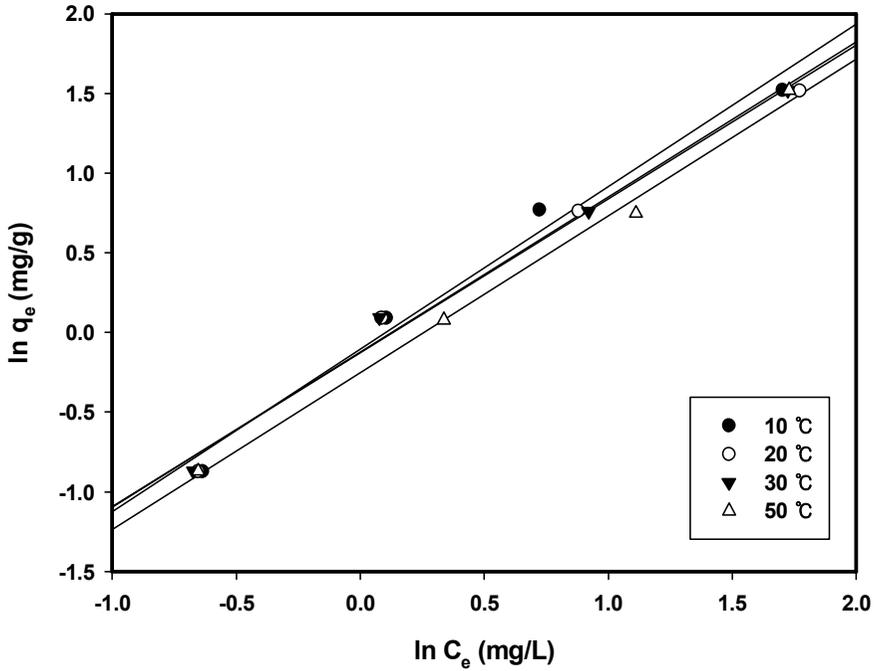


Fig. 27. Freundlich isotherm plots for the adsorption of Cd onto persimmon leaves.

Table 13. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of Cd onto persimmon leaves

Item	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	a	b	R	k_f	1/n	R
10 °C	90.9091	0.01016	0.0269	0.90059	1.0186	0.9827
20 °C	33.0033	0.02785	0.3017	0.87977	0.9656	0.9879
30 °C	46.0829	0.01978	0.1935	0.88515	0.9731	0.9905
50 °C	-1666.7	-0.0005	0.0002	0.77732	0.9833	0.9954

한편 감나무 낙엽의 Cd 제거 특성을 알아보기 위하여 흡착평형 실험 결과를 Dubinin-Radushkevich(D-R) 흡착 등온식⁸⁵⁾에 적용시켜 보았다. D-R 모델의 직선 식은(18)과 같이 표현된다.

$$\ln q = \ln q_m - k\epsilon^2 \dots\dots\dots(18)$$

여기서 q_m 은 최대흡착량(mol/g), k 는 흡착에너지 상수(mol^2/kJ^2), ϵ 은 포텐셜에너지 $[RT \ln(1+1/C_e)]$, R 은 기체상수(kJ/mol K), T 는 절대온도(K)를 의미한다. 평균흡착에너지(E)는 $E=(-2k)^{-0.5}$ 의 식으로 구할 수 있다. E 값은 흡착반응의 메커니즘을 평가하는데 유용하다. E 값이 8 kJ/mol이하이면 물리흡착, 8~16 kJ/mol이면 주로 이온교환반응, 16 kJ/mol이상이면 화학흡착반응에 의해 흡착이 이루어진다고 알려져 있다^{86,87)}.

Fig. 28에는 10~50°C의 반응온도에서 흡착실험을 수행한 결과를 D-R 등온식에 적용한 결과를 나타내었다. D-R 등온식으로 부터 구한 흡착에너지는 10°C, 20°C, 30°C, 50°C일 때 각각 4.72, 5.01, 5.20 및 5.56 kJ/mol로 모두 물리흡착을 나타내는 에너지 값 범위에 들어와 감나무 낙엽에 의한 Cd의 흡착제거는 주로 물리적 흡착에 의해 이루어짐을 시사했다.

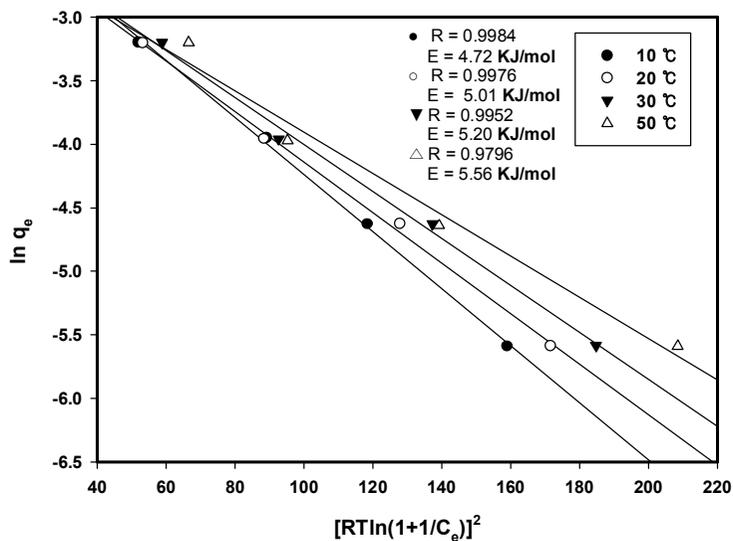


Fig. 28. Adsorption energy for the adsorption of Cd onto persimmon leaves.

Fig. 29에는 Pb의 Freundlich 흡착 등온선을, Table 14에서는 Langmuir와 Freundlich 모델에서 있어서의 흡착평형상수를 나타내었다.

Table 14에서 나타낸 바와 같이 Langmuir와 Freundlich 두 모델을 적용하였을 때의 상관관계는 Langmuir 모델의 경우가 0.2470~1.00이고 Freundlich 모델의 경우에는 0.9504~0.9628로써 Freundlich 모델을 적용시켰을 때만 좋은 직선관계를 얻을 수 있었다. 이와 같이 감나무 낙엽에 Pb 흡착이 Freundlich 모델에 잘 따르는 것은 본 실험에 사용한 감나무 낙엽의 표면이 불균일한 표면 특성을 가지고 있기 때문일 것으로 사료된다.

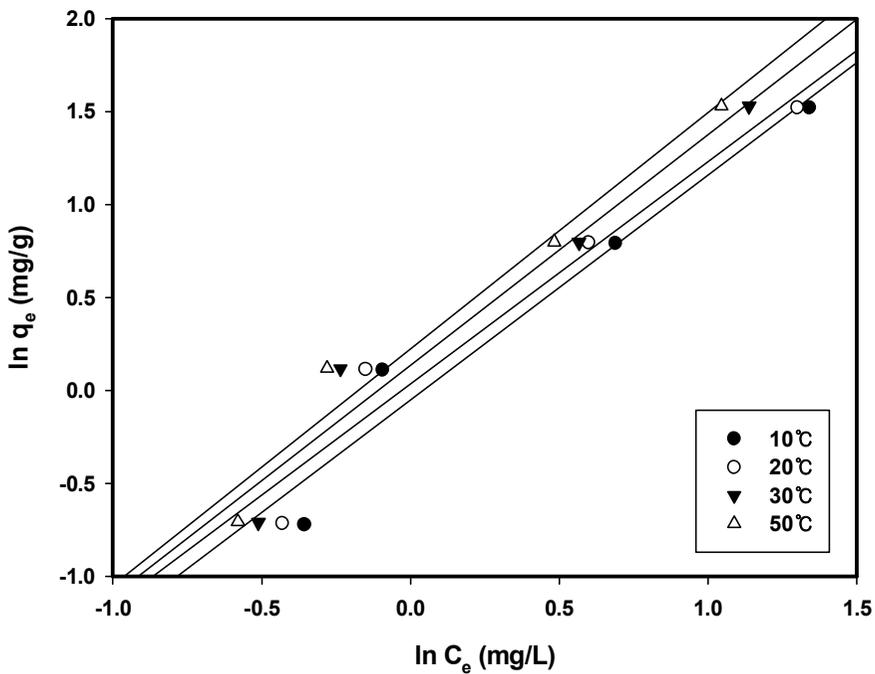


Fig. 29. Freundlich isotherm plots for the adsorption of Pb onto persimmon leaves.

Table 14. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of Pb onto persimmon leaves

Item	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	a	b	R	k _f	1/n	R
10°C	-9.1659	-0.0909	0.2766	0.94971	1.2084	0.9504
20°C	-10.384	-0.0876	0.2472	1.0351	1.1952	0.9528
30°C	-7.6161	-0.1244	1	1.14477	1.2395	0.9557
50°C	-6.7613	-0.1477	0.4231	1.2497	1.2723	0.9628

Fig. 30에는 1~50°C의 반응온도에서 흡착실험을 수행한 결과를 D-R 등온식에 적용한 결과를 나타내었다.

D-R 등온 식으로부터 구한 흡착에너지는 10°C, 20°C, 30°C, 50°C일 때 각각 3.93, 4.12, 4.27 및 4.55 kJ/mol로 모두 물리흡착을 나타내는 에너지 값 범위에 들어와 플라타너스 낙엽에 의한 Pb의 흡착제거는 주로 물리적 흡착에 의해 이루어짐을 시사했다.

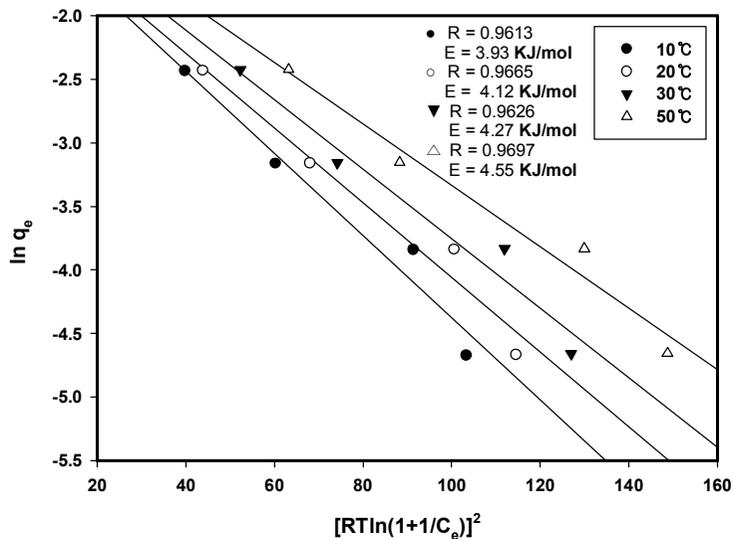


Fig. 30. Adsorption energy for the adsorption of Pb onto persimmon leaves.

Fig. 31에는 T-Cr의 Freundlich 흡착 등온선을, Table 15에서는 Langmuir와 Freundlich 모델에서 있어서의 흡착평형정수를 나타내었다.

Table 15에서 나타낸 바와 같이 Langmuir와 Freundlich 두 모델을 적용하였을 때의 상관관계는 Langmuir 모델의 경우가 0.0772~0.9170이고 Freundlich 모델의 경우에는 0.9737~0.9993로써 Freundlich 모델을 적용시켰을 때만 좋은 직선관계를 얻을 수 있었다.

이와 같이 플라타너스 낙엽에 T-Cr 흡착이 Freundlich 모델에 잘 따르는 것은 본 실험에 사용한 감나무 낙엽의 표면이 불균일한 표면 특성을 가지고 있기 때문일 것으로 사료된다.

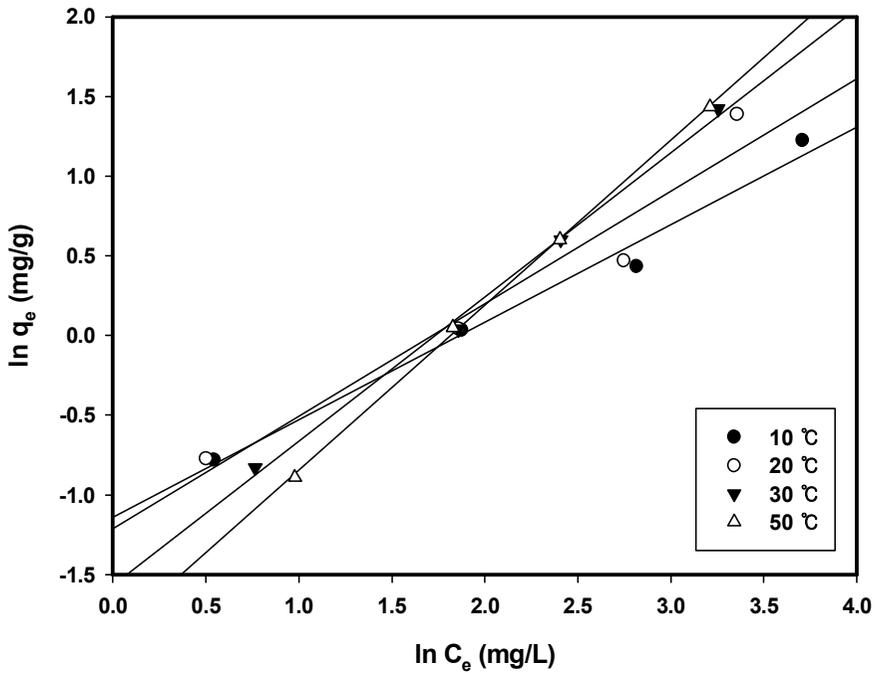


Fig. 31. Freundlich isotherm plots for the adsorption of T-Cr onto platanus leaves.

Table 15. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of T-Cr onto platanus leaves

Item	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	a	b	R	k_f	1/n	R
10 °C	4.47227	0.04509	0.9172	0.29918	0.6176	0.9993
20 °C	7.45712	0.02603	0.5066	0.27428	0.7207	0.9737
30 °C	21.1416	0.00838	0.3981	0.19361	0.9159	0.9909
50 °C	-62.112	-0.0024	0.0772	0.14058	1.0492	0.9941

Fig. 32에는 10~50 °C의 반응온도에서 흡착실험을 수행한 결과를 D-R 등온식에 적용한 결과를 나타내었다.

D-R 등온식으로 부터 구한 흡착에너지는 10 °C, 20 °C, 30 °C, 50 °C일 때 각각 4.18, 4.23, 3.72 및 3.56 kJ/mol로 모두 물리흡착을 나타내는 에너지 값 범위에 들어와 플라타너스 낙엽에 의한 T-Cr의 흡착제거는 주로 물리적 흡착에 의해 이루어짐을 시사했다.

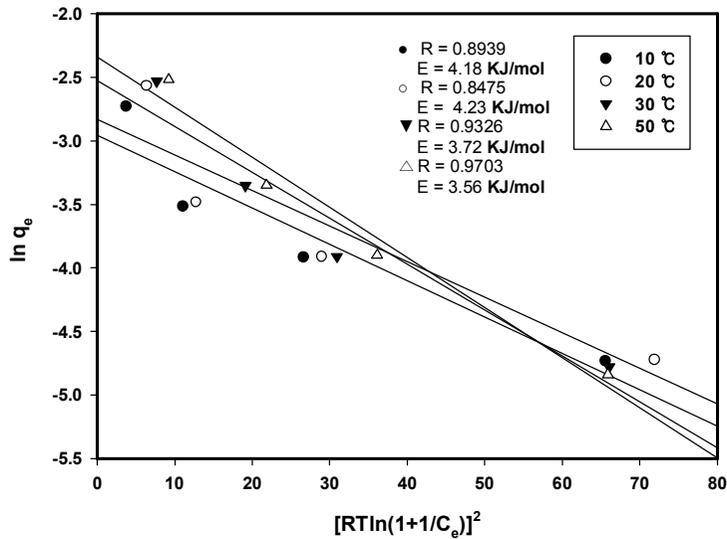


Fig. 32. Adsorption energy for the adsorption of T-Cr onto Platanus leaves.

Fig. 33에는 Cr^{6+} 의 Freundlich 흡착 등온선을, Fig. 34에는 Langmuir 흡착 등온선을 Table 16에서는 Langmuir와 Freundlich 모델에서 있어서의 흡착평형상수를 나타내었다.

Table 16에서 나타낸 바와 같이 Langmuir와 Freundlich 두 모델을 적용하였을 때의 상관관계는 Langmuir 모델의 경우가 0.9631~0.9935이고 Freundlich 모델의 경우 0.8973~0.9653으로 Langmuir 모델과 Freundlich 모델이 거의 비슷한 직선관계를 얻을 수 있었다.

이와 같이 플라타너스 낙엽에 Cr^{6+} 흡착이 Langmuir 모델과 Freundlich 모델이 잘 따르는 것으로 나타났다.

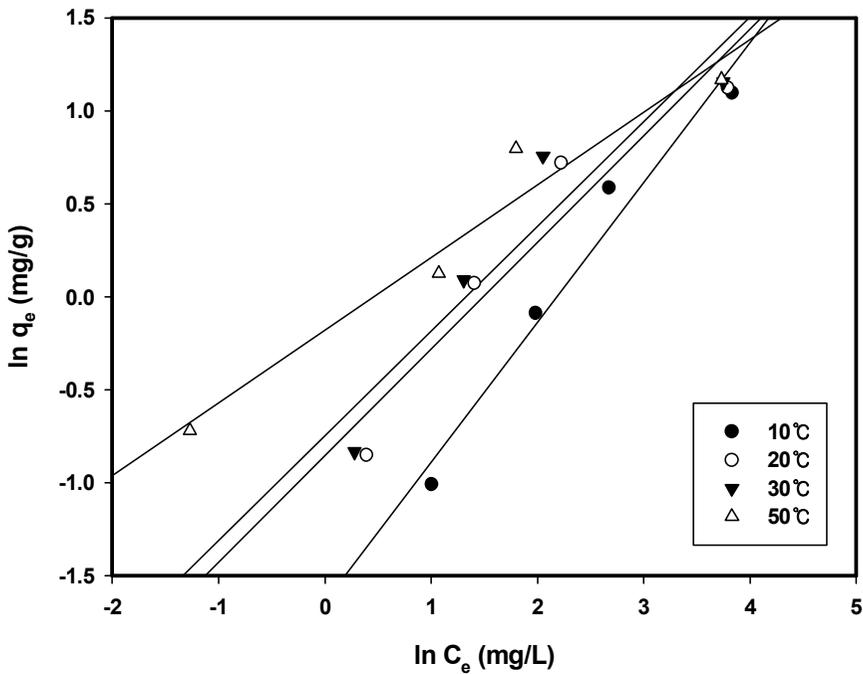


Fig. 33. Freundlich isotherm plots for the adsorption of Cr^{6+} onto platanus leaves.

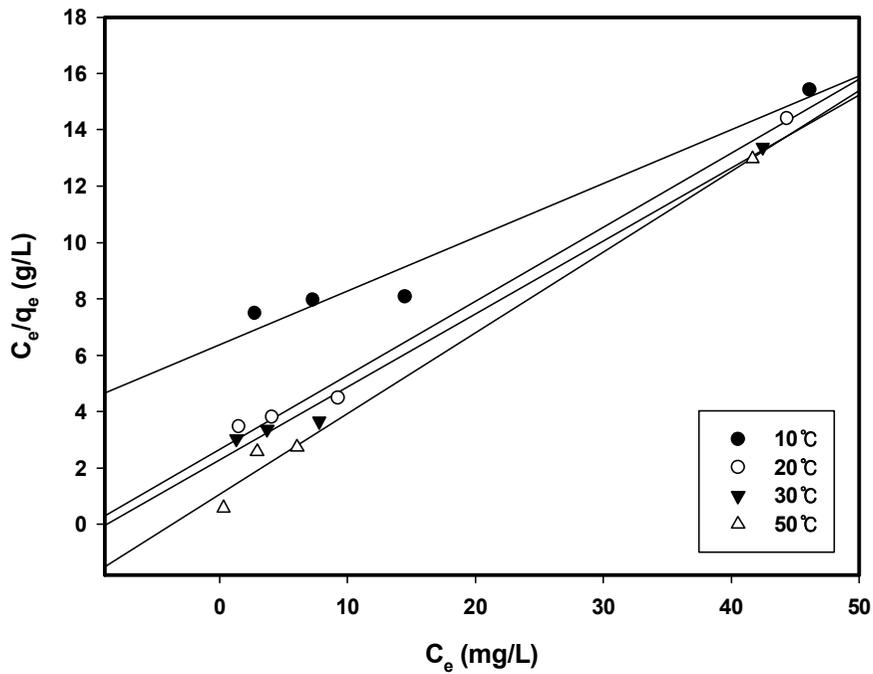


Fig. 34. Langmuir isotherm plots for the adsorption of Cr^{6+} onto platanus leaves.

Table 16. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of Cr^{6+} onto platanus leaves

Item	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	a	b	R	k_f	1/n	R
10°C	5.2521	0.02984	0.9631	0.19388	0.7522	0.9653
20°C	3.80662	0.09874	0.9935	0.42524	0.5738	0.9139
30°C	3.85802	0.1135	0.9919	0.47317	0.5631	0.8973
50°C	3.4904	0.26869	0.9916	0.83602	0.3911	0.9512

5. 흡착 속도

1) 감나무 낙엽의 Cd과 Pb흡착

Fig. 35와 36은 감나무 낙엽을 사용하였을 때의 Cd, Pb흡착에 대한 kinetic analysis로써 pseudo first-order⁸⁸⁾와 pseudo second-order⁸⁹⁾에 대한 plot을 나타낸 것이다.

회분 반응기에서 흡착제의 내부로 물질의 이동을 설명하기 위해서 homogeneous surface diffusion model, pore diffusion model 및 heterogeneous diffusion model과 같은 많은 model이 적용되어 왔지만 이러한 model들은 수학적 복잡성 때문에 실질적으로 사용하기에는 불편한 것으로 알려졌다.

낙엽 표면에 있어서의 많은 여러 관능기(Caffeine, Catechin, Theanine, Tannin) 및 배열 때문에 흡착제와 흡착질 사이에 여러 상호작용이 일어날 것으로 예측되기도 한다^{90,91)}.

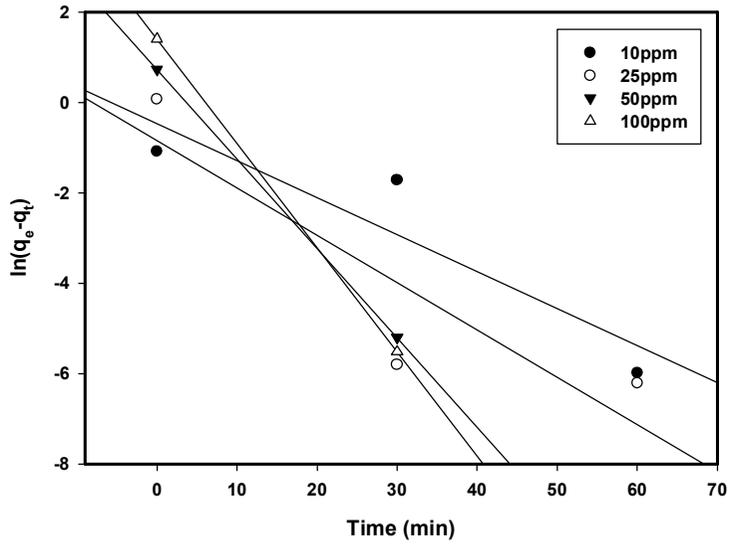
흡착에 대한 간단한 kinetic analysis는 pseudo first-order와 pseudo second-order이며 이들의 반응 동역학은 시간에 따른 Cd, Pb흡착으로부터 Lagergren first-order⁸⁸⁾식으로 구할 수 있다.

Pseudo first-order식과 pseudo second-order 식은 식(19)와 (20)과 같다.

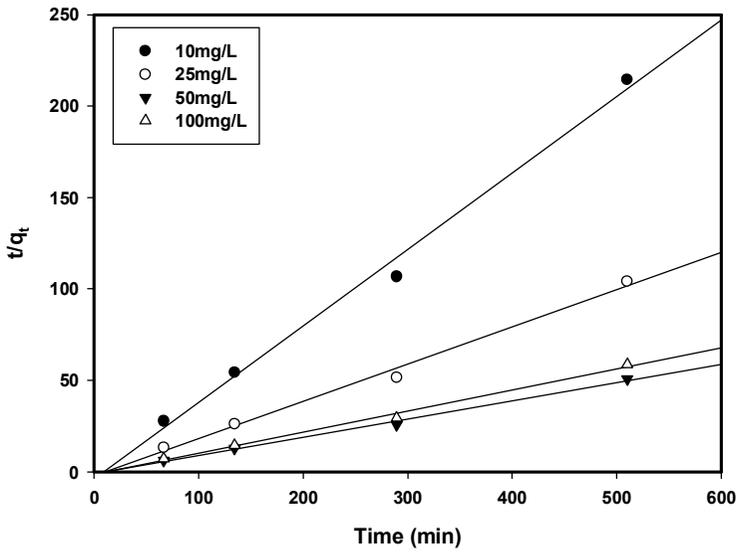
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \dots\dots\dots(19)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots\dots\dots(20)$$

여기에서 q_e 와 q_t 는 평형(mg/L)과 시간 t(min)에서 흡착제에 흡착된 Cd과 Pb양이며, k_1 은 pseudo first-order 흡착(1/min)의 속도상수이고, k_2 는 pseudo second-order 정수(g/mg·min)이다. 흡착속도 상수(k_1)은 $\ln(q_e - q_t)$ vs t의 직선 plot의 기울기로부터 구할 수 있으며(Fig. 35), k_2 는 t/q_t vs t(Fig. 36)의 plot의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다. k_1 과 k_2 의 값과 상관계수 R^2 는 Table 17과 18에 나타내었다.

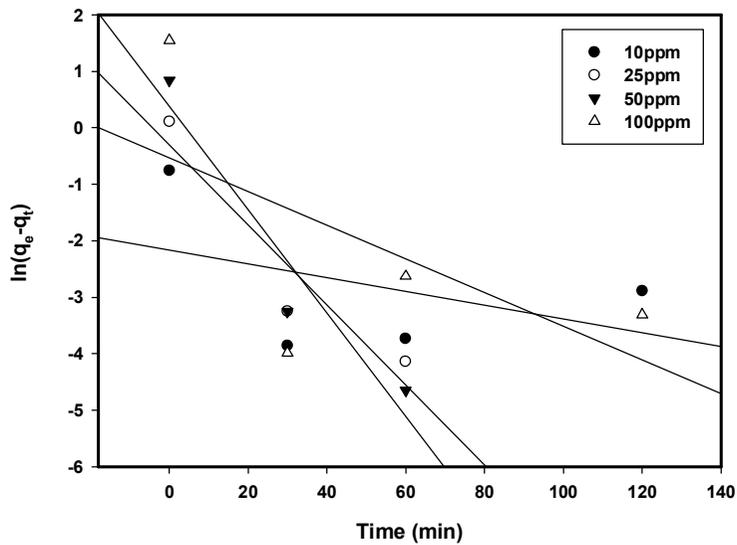


(a)

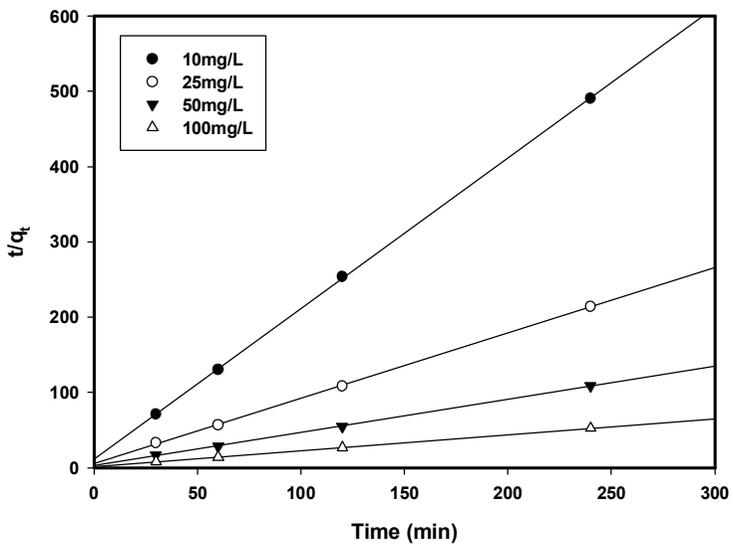


(b)

Fig. 35. Pseudo first-order kinetic plot(a) and pseudo second-order kinetic plot(b) for the adsorption of Cd on persimmon leaves.



(a)



(b)

Fig. 36. Pseudo first-order kinetic plot(a) and Pseudo second-order kinetic plot(b) for the adsorption of Pb on persimmon leaves.

Table 17. Parameters and correlation coefficient on different two kinetic models of Cd

Parameter		Pseudo first-order			Pseudo second-order		
C(mg/L)	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg/min)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2
10	0.419	-0.0402	0.05657	0.5448	0.11213	0.38055	0.9726
25	1.0965	-0.0555	0.16613	0.7294	-23.103	1.07724	1
50	2.1435	-0.0476	0.35844	0.6902	-6.5389	2.07555	1
100	4.5555	-0.0493	0.57178	0.6397	-3.6248	4.07664	1

Table 18. Parameters and correlation coefficient on different two kinetic models of Pb

Parameter		Pseudo first-order			Pseudo second-order		
C(mg/L)	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg/min)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2
10	0.489	-0.0267	0.24731	0.8144	0.35452	0.47348	0.9936
25	1.1205	-0.0363	0.7719	0.9644	0.91041	1.12499	1
50	2.21195	-0.0349	1.43075	0.9431	1.52753	2.31267	1
100	4.5765	0.0022	0.15334	0.0079	0.2932	4.72144	1

Pseudo first-order kinetic model인 경우 계산된 q_e 값은 실험 q_t 값과 일치하지 않았으며, 이것으로부터 Pb, Cd 흡착은 pseudo first-order kinetic model에 따르지 않음을 알 수 있다. 그러나 pseudo second-order kinetic model을 사용한 경우에는 Fig. 30에서 보듯이 매우 직선적이며 R^2 값 역시 pseudo first-order kinetic model 보다 높았고 계산된 q_e 값과 실험 q_e 값이 잘 맞는 것으로 볼 때 본 실험의 Pb과 Cd 흡착은 pseudo second-order kinetic model에 잘 따르는 것을 알 수 있다.

2) 플라타너스 낙엽의 T-Cr과 Cr⁶⁺ 흡착

Fig. 37와 38은 플라타너스를 사용하였을 때의 T-Cr, Cr⁶⁺ 흡착에 대한 kinetic analysis로써 pseudo first-order⁸⁸⁾와 pseudo second-order⁸⁹⁾에 대한 plot을 나타낸 것이다.

회분 반응기에서 흡착제의 내부로 물질의 이동을 설명하기 위해서 homogeneous surface diffusion model, pore diffusion model 및 heterogeneous diffusion model과 같은 많은 model이 적용되어 왔지만 이러한 model들은 수학적 복잡성 때문에 실질적으로 사용하기에는 불편한 것으로 알려졌다.

낙엽 표면에 있어서의 많은 여러 관능기(Caffeine, Catechin, Theanine, Tannin,) 및 배열 때문에 흡착제와 흡착질 사이에 여러 상호작용이 일어날 것으로 예측되기도 한다^{90,91)}.

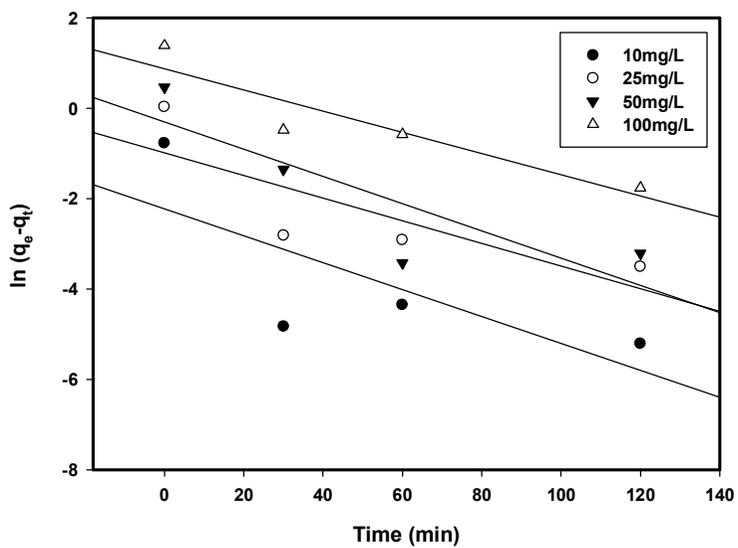
흡착에 대한 간단한 kinetic analysis는 pseudo first-order와 pseudo second-order이며 이들의 반응 동역학은 시간에 따른 T-Cr과 Cr⁶⁺의 흡착으로부터 Lagergren first-order⁸⁸⁾식으로 구할 수 있다.

Pseudo first-order식과 pseudo second-order식은 식 (21)과 (22)와 같다.

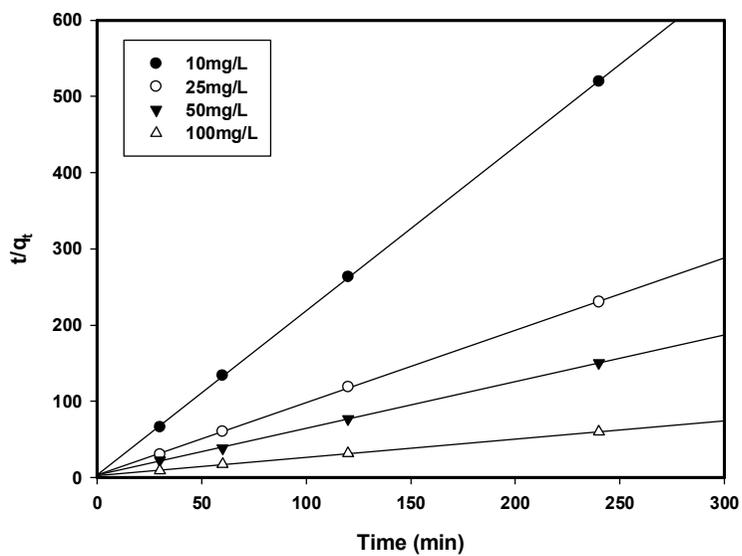
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \dots\dots\dots(21)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots\dots\dots(22)$$

여기에서 q_e 와 q_t 는 평형(mg/L)과 시간 t(min)에서 흡착제에 흡착된 T-Cr, Cr⁶⁺ 양이며, k_1 은 pseudo first-order 흡착(1/min)의 속도상수이고, k_2 는 pseudo second-order 정수(g/mg·min)이다. 흡착속도 상수(k_1)은 $\ln(q_e - q_t)$ vs t의 직선 plot의 기울기로부터 구할 수 있으며(Fig. 37), k_2 는 t/q_t vs t(Fig. 38)의 plot의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다. k_1 과 k_2 의 값과 상관계수 R²는 Table 19, 20에 나타내었다.

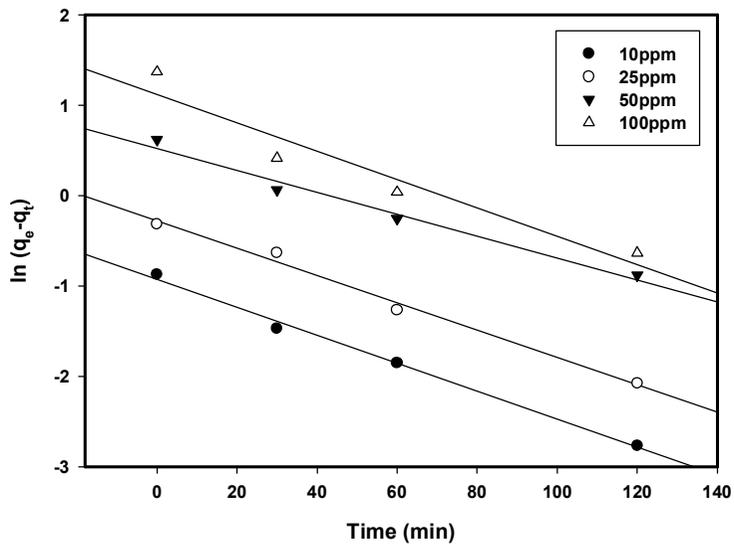


(a)

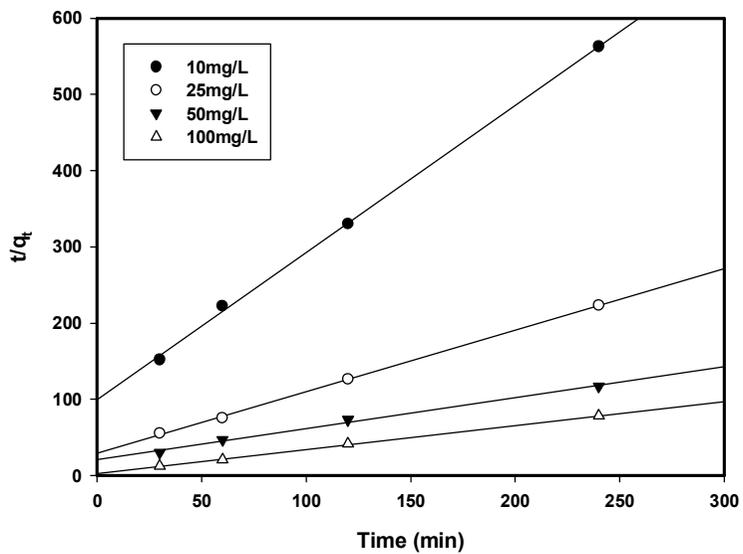


(b)

Fig. 37. Pseudo first-order kinetic plot(a) and pseudo second-order kinetic plot(b) for the adsorption of T-Cr on platanus leaves.



(a)



(b)

Fig. 38. Pseudo first-order kinetic plot(a) and pseudo second-order kinetic plot(b) for the adsorption of Cr^{6+} on platanus leaves.

Table 19. Parameters and correlation coefficient on different two kinetic models of T-Cr

Parameter		Pseudo first-order			Pseudo second-order		
C(mg/L)	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg/min)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2
10	0.4615	-0.0298	0.10826	0.5597	1.46105	0.46378	0.9999
25	1.042	-0.0251	0.37482	0.6533	0.27	1.05419	0.9998
50	1.5985	-0.0301	1.35148	0.7156	0.12546	1.63132	0.9997
100	4.002	-0.0235	2.39888	0.08573	0.02535	4.14938	0.9994

Table 20. Parameters and correlation coefficient on different two kinetic models of Cr^{6+}

Parameter		Pseudo first-order			Pseudo second-order		
C(mg/L)	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg/min)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2
10	0.4265	-0.0156	0.3992	0.9934	0.03756	0.51746	0.9991
25	1.0755	-0.0177	0.95495	0.9801	0.02222	1.23946	0.9996
50	2.055	-0.0128	1.78908	0.9641	0.00777	2.46731	0.9941
100	3.077	-0.0226	1.67431	0.7467	0.036	3.17763	0.9993

Pseudo first-order kinetic model인 경우 계산된 q_e 값은 실험 q_t 값과 일치하지 않았으며, 이것으로부터 T-Cr과 Cr^{6+} 의 흡착은 pseudo first-order kinetic model에 따르지 않음을 알 수 있다. 그러나 pseudo second-order kinetic model을 사용한 경우에는 Fig. 38에서 보듯이 매우 직선적이며 R^2 값 역시 pseudo first-order kinetic model 보다 높았고 계산된 q_e 값과 실험 q_e 값이 잘 맞는 것으로 볼 때 본 실험의 T-Cr과 Cr^{6+} 의 흡착은 pseudo second-order kinetic model에 잘 따르는 것을 알 수 있다.

6. 흡착 열역학 특성

Fig. 39에는 감나무 낙엽을 사용하여 Cd를 흡착할 때 여러 surface loading에서 온도에 따른 평형농도의 변화를 나타내었다. 즉, 일정한 흡착질 양에서 흡착의 엔탈피는 흡착의 isosteric 엔탈피로써 알려져 있으며 이것은 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 계산할 수 있다. Clausius-Clapeyron식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \dots\dots\dots(23)$$

Fig. 39에서 보면 여러 surface loading에서 $\ln C$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 그림은 직선적으로 나타났으며 이 직선의 기울기와 절편으로부터 식 (23)을 사용하면 ΔH_x 를 구할 수 있다. 계산된 $-\Delta H_x$ 는 1.25 ~ 6.58 (kJ/mol)이다.

일반적으로 물리 흡착의 $-\Delta H^p$ 값은 20 kJ/mol이하이고, 화학 흡착은 40 kJ/mol 이상으로 알려져 있다⁹²⁾.

또한 Ohe 등⁹³⁾은 화학 흡착에 기인하는 엔탈피 변화 값은 40 kJ/mol 이상이며 물리 흡착인 경우에는 40 kJ/mol 이하로 보고하고 있다⁹⁴⁾.

본 실험에서 엔탈피 변화 값은 40 kJ/mol 이하로 물리 흡착일 가능성이 높을 것으로 사료된다.

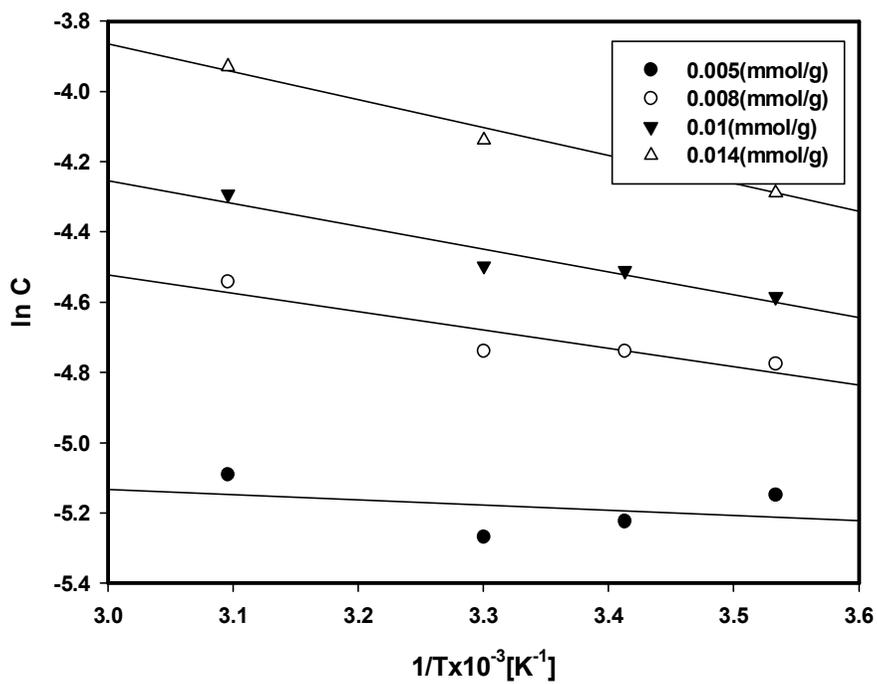


Fig. 39. Plot of $\ln C$ versus $1/T$ for the adsorption of Cd onto persimmon leaves at different surface loading.

Fig. 40에는 감나무 낙엽을 사용하여 Pb를 흡착할 때 여러 surface loading에서 온도에 따른 평형농도의 변화를 나타내었다. 즉, 일정한 흡착질 양에서 흡착의 엔탈피는 흡착의 isosteric 엔탈피로써 알려져 있으며 이것은 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 계산할 수 있다.

Fig. 40에서 보면 여러 surface loading에서 $\ln C$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 그림은 직선적으로 나타났으며 이 직선의 기울기와 절편으로부터 식 (23)을 사용하면 ΔH_s 를 구할 수 있다. 계산된 $-\Delta H_s$ 는 3.98 ~ 4.08 (kJ/mol)이다.

본 실험에서 Pb의 엔탈피 변화 값은 40 kJ/mol 이하로 물리적 흡착일 가능성이 높은 것으로 사료된다.

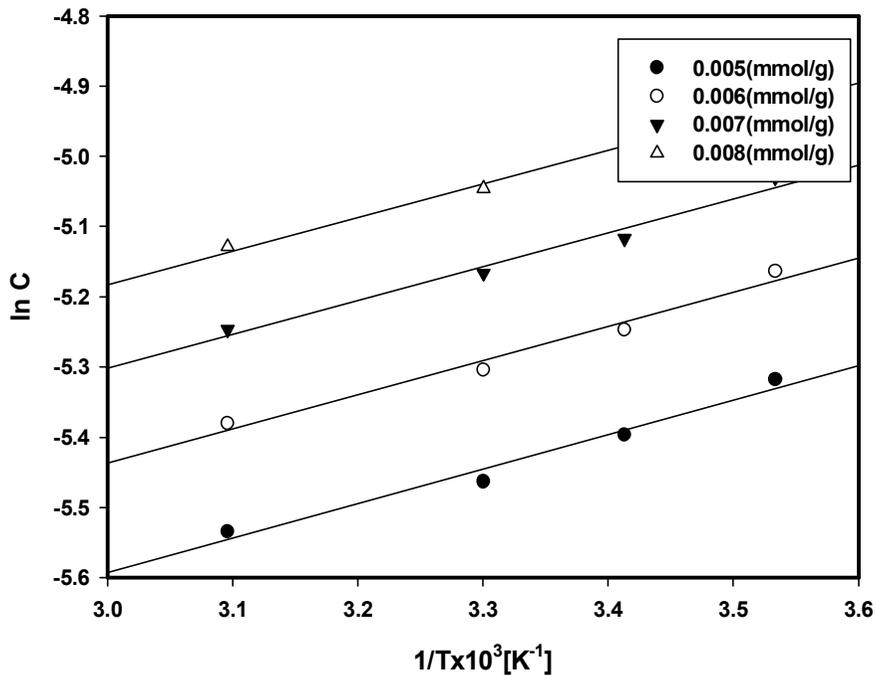


Fig. 40. Plot of $\ln C$ versus $1/T$ for the adsorption of Pb onto persimmon leaves at different surface loading.

Fig. 41에는 플라타너스 낙엽을 사용하여 T-Cr을 흡착할 때 여러 surface loading에서 온도에 따른 평형농도의 변화를 나타내었다. 즉, 일정한 흡착질 양에서 흡착의 엔탈피는 흡착의 isosteric 엔탈피로써 알려져 있으며 이것은 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 계산할 수 있다.

Fig. 41에서 보면 여러 surface loading에서 $\ln C$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 그림은 직선적으로 나타났으며 이 직선의 기울기와 절편으로부터 식 (23)을 사용하면 ΔH_x 를 구할 수 있다. 계산된 $-\Delta H_x$ 는 0.07 ~ 5.67(kJ/mol)이다.

본 실험에서 T-Cr의 엔탈피 변화 값은 40 kJ/mol 이하로 물리 흡착일 가능성이 높은 것으로 사료된다.

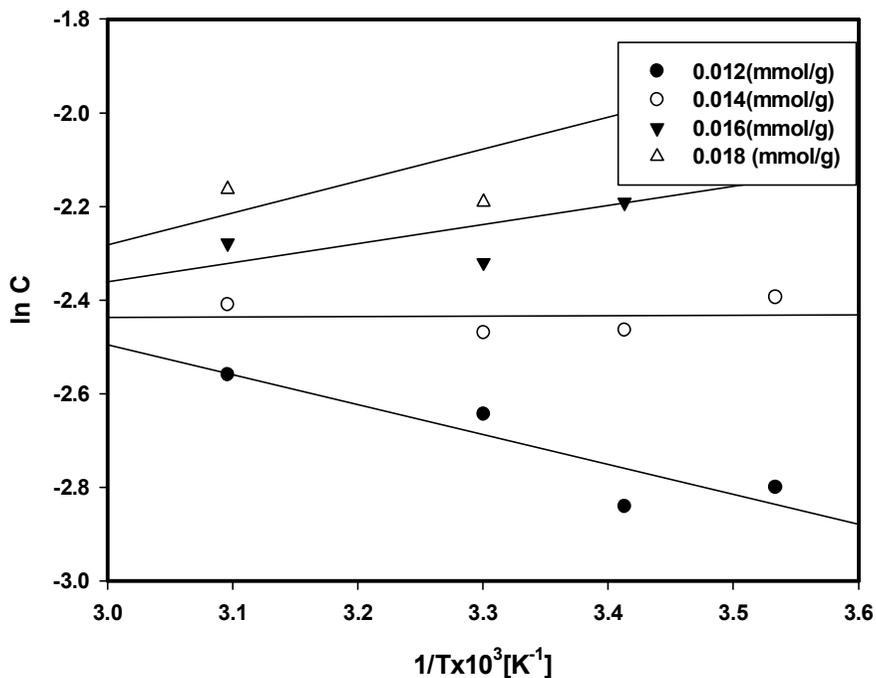


Fig. 41. Plot of $\ln C$ versus $1/T$ for the adsorption of T-Cr onto platanus leaves at different surface loading.

Fig. 42에는 플라타너스를 사용하여 Cr^{6+} 를 흡착할 때 여러 surface loading에서 온도에 따른 평형농도의 변화를 나타내었다. 즉, 일정한 흡착질 양에서 흡착의 엔탈피는 흡착의 isosteric 엔탈피로써 알려져 있으며 이것은 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 계산할 수 있다.

Fig. 42에서 보면 여러 surface loading에서 $\ln C$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 그림은 직선적으로 나타났으며 이 직선의 기울기와 절편으로부터 식 (23)을 사용하면 ΔH_x 를 구할 수 있다. 계산된 $-\Delta H_x$ 는 5.01 ~ 21.78 (kJ/mol)이다.

본 실험에서 Cr^{6+} 의 엔탈피 변화 값은 40 kJ/mol 이하로 물리적 흡착일 가능성이 높은 것으로 사료된다.

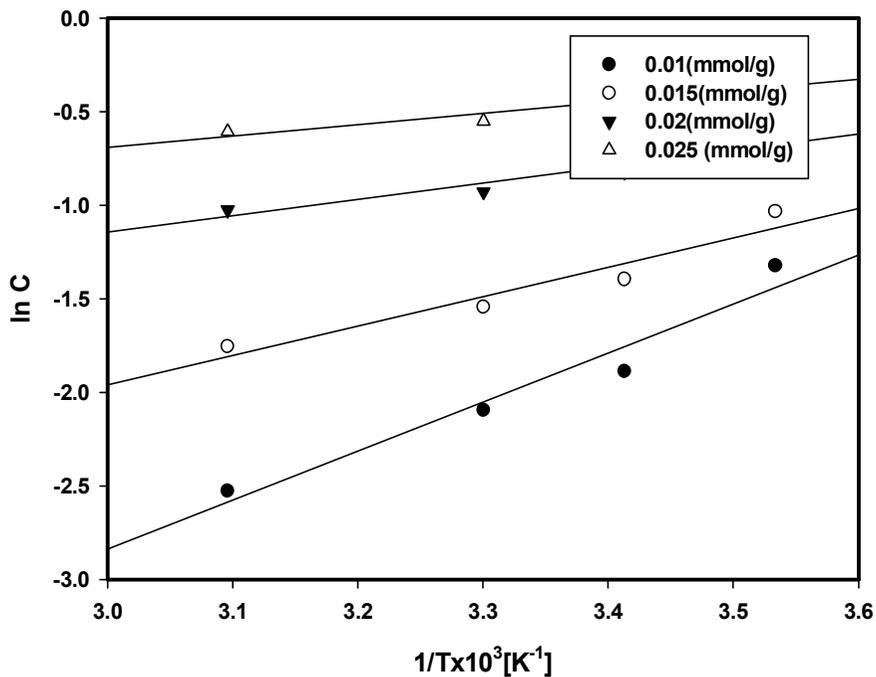


Fig. 42. Plot of $\ln C$ versus $1/T$ for the adsorption of Cr^{6+} onto platanus leaves at different surface loading.

Cr⁶⁺의 자유에너지 변화(ΔG°), 엔탈피 변화(ΔH°) 및 엔트로피 변화(ΔS°)와 같은 열역학적 파라미터는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots(24)$$

$$\Delta G = -RT \ln b \dots\dots\dots(25)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{T} \dots\dots\dots(26)$$

여기에서 ΔG° 의 단위는 [kJ/mol], ΔH° 는 [kJ/mol], ΔS° 는 [kJ/mol]이며, T는 절대온도 [°K]이고, R은 gas constant로 [J/K·mol]이며, b는 Langmuir constant [L/mol]이다.

Fig. 43은 흡착온도에 따른 ln b의 변화를 나타낸 것이다. Figure에서 20°C 기준 일 때 기울기와 절편은 각각 0.0034와 1.6359로 이 값을 식 (26)에 대입하면 ΔH° 와 ΔS° 및 ΔG° 를 구할 수 있으며 Table 21에 이들의 값을 나타내었다.

ΔH° (38.56 kJ/mol)가 positive 값을 보이는 것은 본 실험의 흡착반응이 흡열반응임을 나타내는 것으로 추측할 수 있으며, ΔG° (-41.6 kJ/mol)가 negative 값을 보이는 것은 자발적으로 흡착이 일어나는 것으로 추측할 수 있다.

또한 ΔS° (89.18 J/K·mol)가 positive이므로 Cr⁶⁺ 흡착이 일어나는 동안 solid /solution 계면에서 무질서도가 증가하는 것으로 예상할 수 있다⁹³⁻⁹⁵.

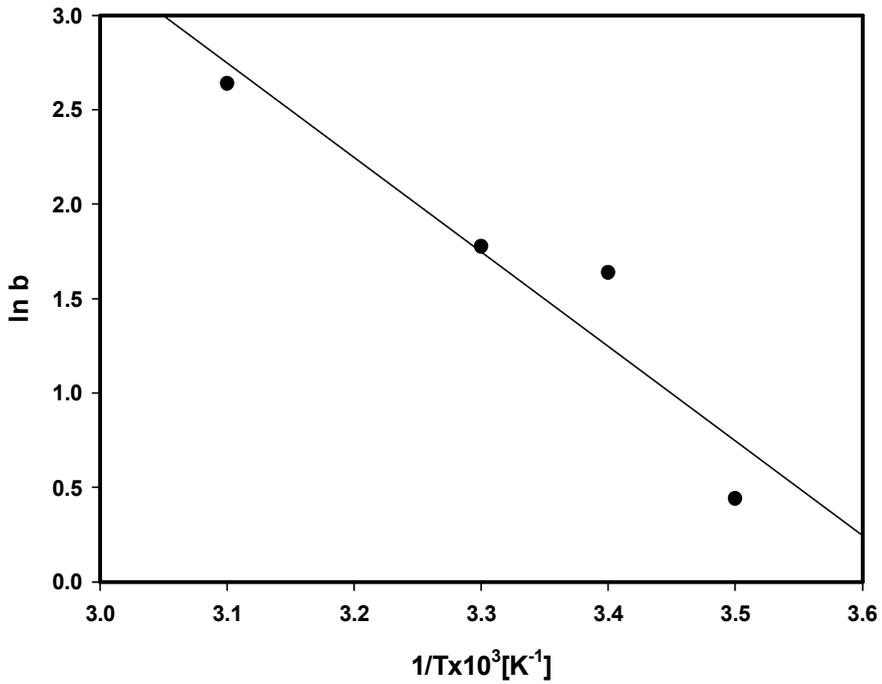


Fig. 43. Effect of temperature on the adsorption of Cr⁶⁺ onto platanus leaves.

Table 21. Thermodynamic parameter in the adsorption of Cr⁶⁺ on platanus leaves

Temp.(°C)	ΔG° [kJ/mol]	ΔH° [kJ/mol]	ΔS° [kJ/mol]
10	-40.179	38.5603	142.111
20	-41.6	38.5603	142.111
30	-43.021	38.5603	142.111
50	-45.863	38.5603	142.111

7. Tannin의 중금속 흡착

플라타너스, 감나무, 은행나무, 참나무, 포플러의 낙엽 잎의 Caffeine, Catechin, Theanine, sulfur, Tannin의 성분을 Table 22에 나타내었다.

그 중에서 중금속 흡착에 관여하는 tannin 성분은 참나무가 7.23%로 많았고, 포플러 낙엽이 1.53%로 함량이 적게 나타났다.

Table 22. Leaves of an ingredients(%)

Leaves	Caffeine	Catechin	Theanine	Tannin	sulfur
<i>Oak</i>	2.58	5.51	1.11	7.23	0.08
<i>platanus</i>	2.50	9.14	1.08	2.33	0.21
<i>Ginkgo</i>	1.19	5.93	1.31	2.02	0.19
<i>Persimmon</i>	2.58	6.38	1.11	5.23	0.05
<i>Populus tremula</i>	2.03	3.28	1.52	1.53	0.18

Table 23에서는 낙엽을 사용하여 중금속 이온(Cd, Pb, T-Cr, Cr⁶⁺)을 제거하기 전후의 낙엽에 존재하는 Tannin함량을 나타내었다. Tannin의 charge는 대부분이 (-)를 갖는 것으로 알려졌으며 이는 금속이온과의 결합이 잘 이루어질 수 있는 조건이 되고 또한 tannin의 구조상 이온교환을 통해 중금속이온과 결합을 잘 할 수 있는 것으로 알려져 있다. 감나무, 은행나무, 참나무, 플라타너스의 낙엽에 함유되어 있는 tannin 함량은 각각 6.65%, 2.02%, 7.23%, 5.12%이었으나, 중금속 이온과 반응후의 tannin함량은 각각 2.73%, 0.69%, 0.73%, 2.11%로 낮아졌다.

Table 23. Before and after of the components on the leaves

Leaves	Caffeine		Catechin		Theanine		Tannin	
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
<i>Persimmon</i>	2.16	1.64	5.14	2.84	2.84	0.82	6.65	2.73
<i>Ginkgo</i>	1.19	0.08	5.93	3.48	3.48	2.02	2.02	0.69
<i>Oak</i>	2.58	2.00	6.38	3.5	3.5	1.11	7.23	0.73
<i>Platanus</i>	2.03	1.44	3.28	2.04	2.04	1.52	5.12	2.11

감나무 낙엽에 Cd, Pb을 20℃에서 4시간 반응 시 Cd은 8.9 mg/L에서 0.82 mg/L, Pb은 10.43 mg/L에서 0.65 mg/L로 각각의 제거율이 90.8%, 93.8%로 나타났으며, 플라타너스 낙엽의 T-Cr은 10.21 mg/L에서 1.65 mg/L, Cr⁶⁺은 10.01 mg/L에서 1.48 mg/L로 각각의 제거율이 83.8%, 85.2%로 나타나 Tannin과의 반응으로 중금속 이온들이 흡착 제거되는 것으로 사료된다.

Arakawa 등⁹⁶⁾은 참나무 낙엽에서의 추출물을 사용하여 6가 크롬의 환원을 검토한 연구에서 6가 크롬이 소실될 때 약 60%의 Tannin이 소모되었으며 이것은 tannin의 부수적인 산화에 의해 감소됨을 보고하였다. 이³⁸⁾ 역시 Tannin이 중금속이온의 흡착제거에 관여하고 있음을 밝힌바 있듯이 본 연구에서도 낙엽에 함유된 Tannin이 중금속 이온 제거에 관여하고 있는 것으로 사료된다.

또한 낙엽의 종류에 따라 중금속 이온의 제거능이 다르거나 또는 중금속 종류에 따라 제거능이 다른 것은 이³⁸⁾가 보고한 바와 같이 각 낙엽에 존재하는 Tannin의 선택성에 따라 결합이 잘 되는 중금속이 존재하기 때문일 것으로 사료된다.

즉, Tannin의 종류 및 특성이 각 낙엽마다 다르고 그 구조 또한 다르기 때문에 단순히 Tannin함량이 많고 적음에 좌우되는 것 보다는 어느 특정 중금속과 결합성이 크거나 용이함을 가지는 Tannin구조를 가지거나 수중으로 용출되는 정도의 차이에 따라 그 중금속에 있어서의 흡착제거효율이 결정되어진다고 사료된다.

8. 낙엽 중의 중금속 존재형태

낙엽중의 중금속 총 함유량에 대한 각 분획의 비율을 Table 24에 나타내었다. 여러 추출제로 추출한 중금속의 분획은 Stover 등⁷⁸⁾에 의하면 H₂O로 추출되는 부분은 수용성형태이며, KNO₃는 교환 가능한 형태, KF는 흡착형태, PYR은 유기결합 형태, EDTA는 탄산염형태, HNO₃는 황화물형태라고 설명하였다.

Table 24에 나타낸 바와 같이 감나무 낙엽의 Cd의 흡착형태는 유기결합형태(32.8%), 교환 가능한 형태(22.1%), 탄산염형태(14.9%), 흡착형태(5.7%), 황화물 형태(3.9%) 및 수용성형태(0.8%)의 순으로 존재하며, 참나무 낙엽을 사용한 경우에는 교환 가능한 형태(45.5%)와 유기결합 형태(21.7%)의 비율로 높게 나타났다.

한편 플라타너스 낙엽의 Cr⁶⁺ 흡착형태는 황화물형태(34.5%), 수용성형태(26.3%), 탄산염형태(9.8%) 및 교환 가능한 형태(8.6%)의 순으로 존재하며 흡착형태(3.2%)와 유기결합형태(2.8%)는 적었다. 감나무 낙엽을 사용한 경우에도 플라타너스 낙엽에서처럼 황화물 형태(39%)와 수용성형태(24.1%)의 비율이 높게 나타났다.

Table 24. Ratio of fractionation heavy metals

Leaves, metals		Fractionation						
		H ₂ O(%)	KNO ₃ (%)	KF(%)	PYR(%)	EDTA(%)	HNO ₃ (%)	Residue(%)
<i>Platanus</i>	Cr ⁶⁺	26.3	8.6	3.2	2.8	9.8	34.5	14.8
<i>Persimmon</i>		24.1	5.4	2.3	2.5	2.7	39.0	23.2
<i>Persimmon</i>	Cd	0.8	22.1	5.7	32.8	14.9	3.9	19.8
<i>Oak</i>		4.5	45.5	5.9	21.7	9.0	2.1	11.3

이와 같이 감나무와 참나무 낙엽을 이용하여 Cd를 제거하는 경우 Cd은 약간의 차이는 있지만 주로 유기결합 형태와 교환 가능한 형태로 제거되었다. 또한 플라타너스와 감나무 이용하여 Cr^{6+} 을 제거하는 경우 Cr^{6+} 은 주로 황화물 형태(39%)와 수용성형태(24.1%)로 제거되었다.

Naohara 등⁹⁷⁾은 슬러지 중의 중금속 존재형태 연구에서 Cr의 존재형태는 유기결합형태의 비율이 높으며 Cd 역시 유기결합형태가 높은 비율로 존재함을 나타낸 바 있다. 또한 渡辺 등⁷⁹⁾도 낙엽을 이용한 Cr^{6+} 의 제거에서 은행나무, 플라타너스, 떡갈나무 낙엽을 사용하여 Cr^{6+} 존재형태를 조사한 결과 황화물 침전형태, 탄산염 형태로 존재한 비율이 높았고 또한 Cr^{6+} 은 낙엽에서 환원된 형태로 고정되는 것으로 보고한 바 있다.

이처럼 같은 나무의 낙엽을 이용하여 중금속을 흡착 제거할 때 제거 양상이 다르며 또한 같은 중금속이라도 낙엽의 종류에 따라 제거 형태가 다를 수 있다.

한편, Cd, Pb 및 총 크롬의 경우 흡착등온식은 Freundlich 모델에 잘 따르며, D-R 모델을 적용한 결과는 물리 흡착을 나타내는 에너지 값 범위에 들어있고, $-\Delta H_x$ 값 역시 물리 흡착의 범위에 속하나 이 들 중금속이 제거될 때 Tannin 물질이 동시에 소모되고 있고 또한 낙엽 중의 중금속 존재형태의 결과에서와 같이 유기결합형태와 교환 가능한 형태 탄산염의 형태 흡착형태로 대부분 난용성 형태로 존재하는 것으로 볼 때 낙엽을 이용한 이 들 중금속 이온의 제거는 물리적 흡착 뿐 만 아니라 화학적 흡착에 의해서도 제거되는 것으로 판단된다.

이³⁸⁾는 수용액중 Cd와 Pb 제거에 미치는 은행나무 및 참나무 낙엽의 흡착작용에서 참나무 잎 가루를 사용하여 Cd를 제거할 때 물리적 흡착과 화학결합이 동시에 일어나 Cd를 제거하는 것으로 보고하였으며 또한 Pb와 Cd 제거는 온도 의존적인 반응임을 보고한 바 있다. 낙엽을 이용한 Cr^{6+} 의 제거에 있어서는 흡착등온식은 Freundlich 모델뿐 만 아니라 Langmuir 모델에도 잘 따르고 있고, ΔH° (38.56 kJ/mol)가 positive 값을 나타내어 Cr^{6+} 흡착반응이 흡열반응임을 나타내는 것으로 추측할 수 있으며, 탄닌 성분도 Cr^{6+} 의 제거에 따라 감소하고 또한 중금속의 존재 형태 역시 황화물 형태로 존재하는 것으로 볼 때 화학흡착에 의한 제거가 우세하다고 판단된다. 그러나 Cr^{6+} 의 제거에 있어서는 Freundlich 모델에도 적용되는 것과 수용성형태로 존재하는 것으로 미루어 볼 때 물리적 흡착도 무시할 수 없는 것으로 사료된다.

임 등²⁹⁾은 커피 찌꺼기를 이용한 폐수 중의 Pb, Cr Cd의 제거에 관한 연구에서

Cr의 경우 온도가 증가함에 따라 흡착율이 증가함을 나타내었으며, 渡辺 등⁷⁹⁾은 낙엽을 사용한 Cr⁶⁺의 제거에 관한 연구에서 이온교환과는 달리 화학흡착성이 강한 것으로 보고한 바 있다.

이와 같이 낙엽중의 중금속의 형태는 낙엽으로부터 쉽게 용출되기 어려울 것으로 생각되는 유기결합형태 또는 황화물 형태이지만 낙엽의 미생물이나 화학반응에 의해 오랜 시간에 걸쳐 서서히 그 형태가 변할 수 있다고 생각된다. 특히 낙엽이 함유된 수용액의 pH, 양이온, 음이온 및 유기물 농도, 온도 등의 조절을 주의 할 필요가 있을 것으로 사료된다.

이상과 같이 본 연구에서처럼 낙엽을 사용하여 중금속을 제거하는 경우, 물리적 흡착과 화학적 흡착에 의해 동시에 제거되며, 그 강도는 낙엽의 종류와 중금속의 종류에 따라 다르게 나타나는 것으로 판단된다. 추후 이 부분에 대한 자세한 연구가 필요하다고 판단된다.

V. 결 론

중금속 이온 Cd, Pb, T-Cr 및 Cr⁶⁺을 제거하기 위하여 플라타너스, 참나무, 감나무, 은행나무의 낙엽을 사용하여 흡착 등온식, 흡착속도 kinetic analysis 및 흡착 영향인자 등을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 감나무 낙엽을 사용하였을 경우 Cd 제거효율은 94.0%, Pb 제거 효율은 97.8%로 가장 높은 제거효율을 나타냈고, 플라타너스 낙엽을 사용하였을 경우 T-Cr 제거효율은 74.2%로, Cr⁶⁺은 78.8%로 다른 낙엽보다 제거효율이 높았다.

2. 감나무 낙엽과 사용하였을 때 낙엽 1 g당 흡착량은 Cd은 8.74~1.18 mg, Pb은 8.54~1.10 mg이고, 플라타너스 낙엽의 경우 T-Cr은 7.49~1.17 mg, Cr⁶⁺은 4.26~1.16 mg으로 첨가량이 늘면 흡착량이 적어지는 경향을 나타내었다.

3. 여러 온도(10~50℃)에서 Cd 제거효율은 93.3%~95.4%이었으며, Pb 제거효율은 95.7%~96.5% T-Cr은 66.6%~77.9%이며, Cr⁶⁺은 71.2%~87.9%이었다. Cd와 Pb는 온도에 따른 제거 변화는 거의 없었으나, T-Cr과 Cr⁶⁺인 경우에는 30℃와 50℃에서 제거효율이 증가하였다.

4. Cd, Pb 및 T-Cr의 경우 Freundlich model에 잘 따랐으나, Cr⁶⁺ 경우에는 Freundlich model과 Langmuir model에 적합한 것으로 판단되었다.

각 온도별로 D-R의 흡착 등온식으로 부터 구한 흡착에너지는 Cd은 4.72~ 5.56 kJ/mol, Pb은 3.93~4.55 kJ/mol, T-Cr은 4.18~3.56 kJ/mol, Cr⁶⁺은 3.33~7.29 kJ/mol으로 물리적 흡착이 이루어지는 범위에 들었다.

5. Pb, Cd, T-Cr 및 Cr⁶⁺의 흡착 속도는 R²값이 pseudo first-order kinetic model 보다 높았고 계산된 q_e값과 실험 q_e값이 잘 맞는 것으로 볼 때 pseudo second-order kinetic model에 잘 따르는 것을 알 수 있었다.

6. Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 ΔH_k 를 구한 결과 Cd의 경우, $-\Delta H_k$ 는 1.25~6.58 kJ/mol이고, Pb은 3.98~4.08 kJ/mol이며 T-Cr은 0.07~5.67 kJ/mol이었다.

Cr^{6+} 은 ΔH° (38.56 kJ/mol)가 positive 값을 나타내어 흡착반응이 흡열반응을, ΔG° (-41.6 kJ/mol)가 negative 값을 보이는 것은 자발적으로 흡착이 일어나는 것으로 추측할 수 있다. 또한 ΔS° (89.18 J/K·mol)가 positive이므로 Cr^{6+} 흡착이 일어나는 동안 solid /solution 계면에서 무질서도가 증가하는 것으로 예상할 수 있었다.

7. 감나무 낙엽을 사용하였을 때 Cd은 8.9 mg/L에서 0.82 mg/L, Pb은 10.43 mg/L에서 0.65 mg/L로 제거되었으며, 플라타너스 낙엽을 사용한 경우 T-Cr은 10.21 mg/L에서 1.65 mg/L, Cr^{6+} 은 10.01 mg/L에서 1.48 mg/L로 제거되었으며, 이와 동시에 각각의 낙엽의 Tannin성분도 감소하는 것으로 볼 때 이들 중금속 이온의 제거에 Tannin성분이 관여하고 있는 것으로 판단된다.

8. 감나무 낙엽에서 Cd의 흡착형태는 유기결합형태(32.8%), 교환가능한형태(22.1%)의 비율로 높게 나타났으며, 참나무 낙엽을 사용한 경우에는 교환 가능한 형태(45.5%)와 유기결합 형태(21.7%)의 비율로 높게 나타났다.

플라타너스 낙엽의 Cr^{6+} 흡착형태는 황화물형태(34.5%), 수용성형태(26.3%)의 비율로 높게 나타났으며, 감나무 낙엽을 사용한 경우에도 플라타너스 낙엽에서처럼 황화물 형태(39%)와 수용성형태(24.1%)의 비율이 높게 나타났다.

REFERENCES

1. Essing, H. G., Schaller, K. H., Szadkowski, D. and Lehnert, G. : Common cadmium intake through foodstuffs and beverages, *Arch Hyg*, 153, 490-494, 1969.
2. Flick, D. F., Kraybill, H. F. and Dimitroff, J. M. : Toxic effects of cadmium a review. *Environ Res*, 4, 71-76, 1971.
3. Morita, S.: Defense mechanism against cadmium toxicity. I. A biochemical and histological study of the effects of pretreatment with cadmium on the acute oral toxicity of cadmium in mice. *Japan J Pharmacol*, 35, 129-135, 1984.
4. Kobayashi, J., Morii, F., Muramoto, S. and Nakashima, S. : Effects of air and water pollution on agricultural products by Cd, Pb, Zn attributed to mine refinery in Annaka City Gunma Prefecture. *Nippon Eiseigaku Zasshi*. 25, 364-369. 1970.
5. Murata. I., Hirono, T., Saeki, Y. and Nakagawa, S. : Cadmium enteropathy, renal osteomalacia ("Itai Itai" disease in Japan). *Bull Soc Int Chir*. 29(1), 34-42, 1970.
6. Jonson, C. E. : Treatment of Heavy metals in Waste Water, *Envir. Prog*, 1, 3. 1982.
7. 김미지 : 한국산 녹차, 우롱차 및 홍차 음료의 Cadmium 제거 작용에 관한 연구. 효성여자대학교대학원 석사학위 논문, 1994.
8. 최성인, 이정희, 이서래 : 막투과법에 의한 녹차음료의 카드뮴과 납 제거 효과, *한국식품과학회지*, 26(6), 740-744, 1994.
9. 김창수 : 다류에 의한 중금속 제거효능, *태평양 기술연구소자료*, 267-273, 1991.
10. 전해옥 : 수중에서 녹차잎 가루의 Cd(II), Cu(II), 및 Pb(II)이온들에 대한 흡착능, 석사학위논문, 한양대학교 환경과학 연구소 연구보고, 제13권, 75-81, 1992.
11. 홍순영, 권이열, 이동섭, 김미경, 전해옥 : 수용액중의 중금속에 대한 녹차의 흡착성질, 한양대학교 환경과학 연구소 연구보고, 제13권, 67-71, 1992.

12. 정금희, 김종대, 이병창 : 차류의 수중 중금속이온 흡착능력 비교연구, 충청남도보건환경연구원보 10, 71-82, 2000.
13. Okieimen, F. E. and Okundaye, J. N. : Removal of cadmium and copper ions from aqueous solutions with thiolated maize(zea mays) cob meal, *Biological Wastes*, 30, 225-230, 1989.
14. 백기현, 최인규, 신금 : 수피 조성분에 의한 중금속 흡착, *목재공학회지*, 24(3) 51-56, 1996.
15. 백기현, 김경식 : 수피에 의한 중금속 흡착효과(2), 소나무와 신갈나무 수피에 의한 Cu^{++} 와 Cd^{++} 의 흡착효과, *목재공학회지*, 14(4), 1-7, 1986.
16. 김경식, 백기현 : 수피에 의한 중금속흡착효과, 수피를 이용한 폐수 중 Fe^{++} 와 Ni^{++} 의 제거효과, *한국경농학회지*, 5(1), 1986.
17. Eromosele, I. C., Otitolaye, O. O. : Binding of iron, zine, and lead ions from aqueous solution by shea butter(butyrospermun parkii) seed husks, *Bull Environ Contam Toxicol*, 52, 530-537, 1994.
18. Henderson R. W., Andrew D. S. and Lightsey, G. R. : Reduction of mercury, copper, nickle, cadmium, and zinc levels in solution by competitive adsorption onto peanut hulls, and aged berk, *Bull Environ Contam Toxicol*, 17(3), 355-361, 1977.
19. Randall J. M., Hautala E., and Mcdonald G. : Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins. *J. Appl polym Sci.*, 22, 379-394, 1978.
20. Poonawals N. A., Lightsey G. R., and Henderson R. W. : adsorption of heavy metals from wastewater and sludge by adsorption onto solid waste. *Proc 2nd National conf on Complete Water Reuse*, Chicage, May 48, 241-245. 1975.
21. Kumar P., Dara S. S. : Utilization of agriculture waste for decontaminating industrial domestic waste-waters from toxic matals. *Agric wastes*, 4. 213-218. 1982.
22. 박광하, 박미아, 김기홍, 김영하 : 구멍갈파래 및 툇에 대한 $Cd(II)$, $Pb(II)$ 이온의 흡착속도에 관한 연구. *한국분석과학회지*, 12(5), 360-369. 1999.
23. 박광하, 박미아, 장 훈, 김은경, 김영하 : 팽생이 모자반에 의한 수중 중금속

- Cd(II), Pb(II) 이온의 제거. 한국분석과학회지, 12(3), 196-202. 1999.
24. 박광하, 박미아, 김영하 : 실리카고정 팽생이 모자반에 대한 중금속 Cd(II), Pb(II) 이온의 흡착 특성. 한국분석과학회지, 13(3), 368-377, 1999
 25. 심상권, 박진태, 김태삼 : 제올라이트를 이용한 중금속 원소들의 흡착 특성. 한국분석과학회지, 13(1), 96-100. 2000.
 26. 전수진, 유병태 : Chitin Chitosan, Cellulose 및 혼합 Beads의 중금속 이온 흡착 특성에 관한 연구. 대한위생학회지, 10(2), 1-12. 1995.
 27. 이병설, 정문호, 두옥주 : 미나리에 의한 중금속 Cd와 Pb의 제거에 관한 연구. 한국환경위생학회지, 21(1), 47-55. 1995.
 28. 한강원, 최현옥 : Peat에 의한 중금속 Cd, Cu, Zn의 흡착. 한국환경농학회지, 11(3), 195-200. 1992.
 29. 임성훈, 정문식, 박석환 : 커피찌꺼기를 이용한 폐수 중의 Pb, Cr, Cd의 제거에 관한 연구. 한국환경위생학회지, 21(1), 21-28. 1995.
 30. 김해중, 장정호, 신영국 : 수용액에서 Poly-dibenzo-18-crown-6를 이용한 금속 이온들이 흡착 및 분리 특성. 한국분석과학회지 11(4), 248-253. 1998.
 31. 정용순, 이강우, 황종연 : 참나무톱밥에 대한 6가크롬의 흡착특성. 한국분석과학회지, 11(4), 254-259. 1998.
 32. 이동흡, 민용원, 강창호, 손동원 : 은행나무의 낙엽을 이용한 6가크롬의 흡착, 산림과학논문집, 64, 75-81, 1999.
 33. Randall J. M., Bermann, R. L., Garrett, V. and Waiss, A. C. Jr : Use of bark to remove heavy metal ions from waste solution. For. Prod. J Vol. 24, No. 9, 80-84. 1974.
 34. Randall J. M. : Variations in effectiveness of bark as scavengers for heavy metal ions. For. Prod. J. Vol. 27, No. 11, 51-56. 1977.
 35. Salim, R. : Removal of Dissolved Aluminum (Released by acid Rain) using Decaying Leaves, J. Environ. sci. Health, A20(6), 701~720, 1985.
 36. Salim, R. : Removal of Nickel from Water using Decaying Leaves, J. Environ. Sci. Health, A23(3), 183~197, 1988.
 37. Salim, R., Al-Subu, M. M., and Qashoa, S., : Removal of Lead from Polluted Water using Decaying Leaves. J. Environ. sci. Health, A29(10), 2087~2114, 1994.

38. 이수영 : 식물잎을 이용한 중금속 이온의 제거 작용에 관한 연구. 연세대학교 대학원 석사학위 논문, 2000.
39. Larsen, V. J., Schierup, Hans-Henrik : The use of straw for removal of heavy metals from waste water. J. Environ. Qual. Vol. 10, No. 2. 188-193, 1981.
40. Karuppanna Periasamy and Chinnaiya Namasivayam, Process Development for Removal and Recovery of Cadmium from Wastewater by a Low-Cost Adsorbent : Adsorption Rates and Equilibrium Studies, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 33, 317~320, 1994.
41. Panday, K. K. & Gur Prasad and Singh, V. N. : Copper Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash, Water Res., Vol. 19, No. 7, 869~873, 1985.
42. Vinod K. Gupta, Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Development, and Column Operations for the Removal of Copper and Nickel from Aqueous solution by modified barks. J. Environ. sci. Health. A32(4), 901~912, 1998.
43. Sung Ho Lee, Chong Hun Jung, Hongsuk Chung, Moo Yeal Lee and Ji-Won Yang, Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Apple Residues, Process Biochemistry, Vol. 33, No. 2, 205~211, 1998.
44. William P. Inskeep, Adsorption of Sulfate by Kaolinite and Amorphous Iron Oxide in the Presence of Organic Ligands, J. Environ. Qual. Vol.18. 379~385, 1989.
45. 조영제, 안봉전, 최청, 한국산 녹차로부터 탄닌의 분리 및 효소저해 효과, Koegan Biochem. J., Vol. 26, .No. 3, 216~223, 1993.
46. Patterson, J. W., "Wastewater Treatment Technology", Ann Arbor Science, MI., 1975.
47. Weber W. J., Edeard Jr. and Smith H., Environ. Sci. Technol., 21, 11, 1987.
48. Tom D. Reynolds, "Unit operations and processes in environmental engineering", PWS-KENT, Boston, 1982.
49. Dubinin, M. M. "Chemistry and physics of carbon", Vol. 2, 51, Dekker, 1966.
50. Mckay, G. Otterburn, M. S. and Sweery, A. G., "Surface mass transfer

- process during color removal from effluent using Silica", *Water Res*, 15, 327, 1981.
51. Crittenden, J. C., Sontheimer, H. and Summer, R. S., "Activated Carbon for Water Treatment", 2nd Eds., DVGW-Forschungsstelle Engler-Bunte-Institute Univ. Karlsruhe, 326, 1988.
 52. Metcalf & Eddy, Inc, "Wastewater Engineering : Collection, Treatment, Disposal, McGraw-Hill, New York, 1972.
 53. Langmuir. I, J. Amer. Chem. SOC., 40, 1361, 1918.
 54. Rudzinski. W. and Everett. D. H., "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces", Academic press, New York.
 55. Sips. R., J. Chem. Physics, 16, 490, 1948.
 56. Mokay. G., Blair. H. S. and Hindon. A., *Indian. J. Chem*, 28A, 356, 1989.
 57. Schroder, H.A. and Balassa, J.J. : *J. Chronic Dis*, 14, 236-241, 1961.
 58. Lewis, G.P., Jusko, W.J., Coughlin, L.L and Hartz, S. : Contribution of cigarette smoking to cadmium accumulayion in man. *Lancet*, 1, 291-296, 1972.
 59. Doyle, J. J., Pfander, W. H., Grebing, S. E. and Pierce, J. O. : Effect of dietary cadium on growth, cadmium absorption and cadmium tissue levels in growing lambs. *J.Nutr.*, 104, 160-165, 1974.
 60. 승정자 : 극미량 원소의 영양. 민음사, 317-334, 1984.
 61. Kehoe, R.A. : *U.S. Public Health Serv. Publ*, 1440, 54-60, 1966.
 62. Schroeder, H.A. and Tipton, I.H : The human body burden of lead. *Arch Environ health* 17, 965-970, 1968.
 63. Lang, K. : *Biochemie der Ernährung* 4, Auflage Dr. Dietrich Steinkoff Verlag, 379-384, 1979.
 64. Goldwater. L.J. and Hoover, A. W. : An international study of "normal" levels of lead in blood and urine. *Arch Environ Health* 15, 60-65, 1967.
 65. 김동연 외, "식품화학", 영지문화사, 288~294, 1991.
 66. 이규한, "식품화학", 형설출판사, pp. 439~435, 535~538, 1991.
 67. Taeko Matsuzaki and Yukihiko hara. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, Vol. 59, pp. 129, 1985.

68. Dey, P. M. and Harbonne, J. B. : Method in Biochemistry vol. 6, Porter, L.J., Chpter 11. Tannins, Academic Press, 389, 1991.
69. Lacks, P. E. and McKig, P. A. : Flavonoid biocides Wood preservatives based on condensed tannins, *Holzforschung*, Vol. 42, No. 5, 299, 1988.
70. Leenheer, J. A., Brown, G. K., Maccarthy, P. and Cabaniss, S. E. : Models of Metal Binding Structures in Fulvic Acid from the Suwannee River. Georgia, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, 2410~2416, 1998.
71. 환경부, 먹는물관리법, 2010.
72. 환경부, 지하수법, 2010.
73. 환경부, 토양환경보전법, 2010.
74. 보건복지부, 식품위생법, 2010.
75. 농림수산식품부, 비료관리법., 2009.
76. 환경부, 폐기물관리법, 2007.
77. 환경부, 수질 및 수생태계 보전에 관한법률, 2010.
78. Stover, R. C., Sommers, L. E. and Silviera, D. J. : *Journal WPCF*, 48, 9, 2165, 1980.
79. 渡辺紀元, 岸政美, 對馬政人 : 枯葉による クロム鑛滓中の 六価クロム 除去, 今水道水が 危ない, 株式會社 學習研究所, 日本, 132-133, 1992
80. 연익준, 신탉수, 이영선, 주소영, 김광렬 : 엽록체를 이용한 수중에서의 중금속 흡착 및 탈착 특성. *대한위생학회지*, 4, 1 1999.
81. Langmuir, I. : The constitution and fundamental properties of solid and liquids, *JAm. Chem. Soc.*, 38, 2221~2295, 1916.
82. Freundlich, HMF. : Uber die adsorption in losungen, *J. Phys. Chem.*, 57, 385~470, 1906.
83. 정석희 김상국, 이민규 : 생물질재료에 의한 중금속 흡착에 관한 연구. *한국환경과학회지*, 2(4), 357~365, 1993.
84. 황경진, 유희정, 오정선 : 폐녹차잎의 중금속 이온 흡착 특성에 대한연구. *대한환경공학회지*, 23, 9, 1477~1489, 2001
85. Huang, C. P., Wang, H. W. and Chiu, P. C. : Nitrate reduction by metallic iron, *Wat. Res.*, 32(8), 2257~2264, 1998.
86. 최승희, 황경엽, 김지형 : 0가 철 분말에 의한 질산성 질소의 화학적 탈질

처리, 대한환경공학회, 11-12, 2001.

87. Wilson, E. K., : Zero-valent metals provide possible solution to groundwater problems, C&EN, July(3), 19~23, 1995.
88. Lagergren, S., : Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, K. Sven Vetenskapsakad Handl., 24, 1~39, 1898.
89. Ho, YS., : Review of second-order models for adsorption systems, J. hazard matter, 136, 681~689, 2006.
90. Chatzopoulos, D., Varma, A and Irvine, RL., : Activated carbon adsorption and desorption of Toluene in the aqueous phase, AIChE, J, 39(20), 27~41, 1993.
91. Zhou, ML. and Martin, G., : Adsorption kinetics modeling in batch reactor onto activated carbon by the model HSDM, Environ. Technol., 16(8), 27~38, 1995.
92. Ohki, M., Ohsawa, T., Tanaka, M. and Chihara, H., : Kagakujiten, Tokyo kagakudoujin, p342, Tokyo, Japan, 1994.
93. OHE, K., Nagae, Y., Nakamura, S. and BABA, Y. : Removal of Nitrate Anion by Carbonaceous Materials Prepared from Bamboo and Coconut Shell. J. Chemical Engineering of Japan, 36(4), 511~515, 2003.
94. Vinod, VP. and Anirudhan, TS., : Sorption of tannic acid on Zirconium pillared clay, J. Chem. Technol and Biotechnol., 77, 92-101, 2001.
95. Namasivayam, C. and Sangeetha, D., : Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water, Desalination, 219, 1-13, 2008.
96. Arakawa, H., Tsushima, M., Kishitani, M. and Watanabe, N. : Reduction of Chromium(VI) by water-Extracts from withered Oak Leaves. Chemistry Letters, 10, 14, 1993.
- 97) Naohara, J., EGI, M. and Nogami, Y. : Fractionation of Heavy metal Forms in Activated Sludge by Sequential Extraction. Nippon Nogeikagaku Kaishi, 64, 2, 151~155, 1990.

감사의 글

논문이 완성되기 까지 저를 도와주시고 지도해 주신 모든 분들께 이 작은 지면을 빌려 감사의 마음을 전하고자 합니다.

박사과정 동안 미흡한 것이 많은 저에게 항상 따뜻한 사랑과 충고와 격려를 베풀어 주신 최형일 교수님께 먼저 머리 숙여 감사를 드립니다.

또한 논문의 심사를 위해 자상한 지도와 관심을 가지고 이끌어 주신 정경훈 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

본 논문을 심사해 주신 신대운 교수님, 박천영 교수님, 백계진부장님께도 감사드리며 학위 과정 중 저에게 많은 사랑과 관심으로 함께해준 문용운 원장님을 비롯한 강영주과장님, 송형명, 안상수, 정숙경, 박옥현, 윤상훈 선생들과 모든 직장 동료 여러분께도 감사드립니다.

그리고, 보성 녹차연구소 임태권 선생에게도 감사의 뜻을 보냅니다.

또한 수질 실험실에서 성실하게 묵묵히 저를 도와주었던 문경도, 차주선, 최임철, 김우중 후배들에게도 고마움을 전합니다.

그리고 먼 곳에서 묵묵히 지켜보며 용기를 주신 마음속에 항상 살아 계시는 아버님, 여기까지 올수 있도록 사랑으로 이끌어준 어머님과 장인, 장모, 모든 형제들에게도 감사드리며 마지막으로 학위를 받기까지 많은 사랑과 정성으로 내조해준 아내와 늘 나의 버팀목이 되어준 딸 희진, 명진에게도 고마움을 전하고 이 작은 기쁨을 함께하고 싶습니다.

여러 어려움 속에서도 늦게 시작하여 이 같은 결실을 얻을 수 있게 도와주신 모든 분들에게 다시 한번 깊은 감사를 드립니다.

2010년 10월

위 환 올림

저작물 이용 허락서

학 과	환경생명공학과	학 번	20057533	과 정	박사
성 명	한글 : 위 환 한문 : 魏 煥 영문 : Wi Hwan				
주 소	광주 서구 금호동 도시공사아파트 202-306호				
연락처	016-9884-2130				
논문제목	한글 : 낙엽을 이용한 중금속 이온의 제거에 관한 연구 영어 : A Study on the Removal of Heavy metal ions by leaves				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(0) 반대()

2011 년 2 월 25 일

저작자 : 위 환 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하