

천연 및 전처리 제올라이트에 의한 2가 중금속 이온 제거능의 비교·검토

감상규¹, 김덕수¹, 이민규²

제주대학교 환경공학과, ¹제주대학교 화학과, ²부경대학교
화학공학과

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 산업 폐수의 양은 점차 증가하고 있을 뿐만 아니라, 폐수중에 함유된 오염물질의 종류도 점차 다양해지고 있다. 그중에서 특히 중금속 성분은 생체 내에 축적될 뿐만 아니라 인간 생존을 위협하는 공해 물질로서 수질오염의 주요 원인이 되고 있다. 폐수중에 함유된 이러한 유해 중금속 성분을 제거하는 방법으로 제올라이트는 이온 교환능 및 흡착력이 뛰어나고 또한 가격도 저렴하기 때문에 제올라이트를 이용한 폐수중의 중금속 제거에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

국내에서 산출되는 천연 제올라이트에 의한 각종 기체와 각종 중금속 이온의 제거 실험을 통해 양호한 결과를 얻은 보고가 있다¹⁻³⁾. 그러나 대부분의 연구들이 단일 중금속이 존재하는 용액에 대한 흡착특성에 대한 것으로 실제 산업공정에서 배출되는 폐수중에는 여러 가지 중금속이온들이 혼합된 형태로 존재하는 경우가 많기 때문에 이들 자료를 실제 산업공정에 이용하는 데는 문제가 따를 것으로 생각된다. 또한 Semmens 와 Martin⁴⁾은 천연 제올라이트 clinoptilolite를 NaCl로 전처리할 경우 천연 제올라이트 보다 중금속 제거능이 향상되었다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 경북 경주시와 포항시 지역에서 산출되는 천연 제올라이트를 채취하여 산업폐수중에 많이 함유되고 있는 것으로 알려진 2가 중금속 성분인 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} 및 Sr^{2+} 이온이 단일로 존재하는 경우의 이온 교환 제거능과 이들 중금속 이온이 혼합되어 존재하는 경우의 선택적 이온 제거능을 조사하였다 또한 이들의 이온교환 제거능력을 향상시키기 위해 각종 산, 알칼리 처리를 한 후 이들의 제거 능력을 조사하여 천연 제올라이트의 제거능과 비교 검토하였다.

2. 재료 및 방법

천연 제올라이트를 3곳(경주시 용동리(Y), 포항시 대신리(D), 포항시 석동리(S))에서 채취하여 이들을 NaOH의 처리, $Ca(OH)_2$ 의 처리, NaOH와 HCl의 연속처리 등으로 전처리하였고(Table 1 참조), X-선 형광법 및 X-선 회절법으로 이들의 화학적 조성과 제올라이트 종류의 변화를 검토하였다.

중금속 이온 제거실험은 회분식으로 행하였다. 단일 중금속 이온 제거실험은 일정 농도의 중금속 이온이 함유된 용액을 조제한 다음 1 L 삼각플라스크에 500 mL를 채우고 여기에 일정량의 제올라이트를 섞은 후 자기 교반기로 교반하면서, 일정한 시간 간격으로 2 mL의 시료를 채취하여 4000 rpm에서 10 분간 원심 분리한 후 상정액을 중금속 분석에 사용하였다. 이때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 20℃의 일정 온도로 유지시켰다.

혼합 중금속 제거 실험은 단일 중금속 제거 실험과 같은 방법으로 수행하였으며, 혼합 중금속 용액의 농도는 각 금속이온에 대해 50 mg/L로 조제된 용액을 혼합하여 사용하였다. 또한 제올라이트를 함유하지 않은 중금속 용액에 대해 공시험을 하여 실험 결과를 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

천연 제올라이트 Y는 mordenite, quartz 및 비결정질 실리카 알루미늄이 혼재된 시료로서 NaOH의 처리시 Na-P1 제올라이트로 전이가 일어났으며, 반면에 천연 제올라이트 D와 S는 각각 clinoptilolite와 mordenite가 주성분이고 mordenite와 clinoptilolite를 부성분으로 함유한 순도 높은 천연 제올라이트 시료로서 염기 및 산처리시 상전이가 일어나지 않았다. 특히 S의 경우에는 상전이는 일어나지 않았지만 small port mordenite에서 large port mordenite로 세공크기가 확장되므로 양이온 교환 능력이 크게 향상됨을 알 수 있었다.

본 실험에서 사용한 2가 중금속 이온인 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} 및 Sr^{2+} 이 각각 단일로 존재하는 단일 용액의 경우, 제올라이트의 종류에 따른 각 중금속의 제거능을 살펴보면(Table 2), 본 실험에서 사용된 모든 중금속에 대해 D-0가 가장 우수한 성능을 보였으며, 다음이 Y-0였고 S-0는 가장 낮은 성능을 보였다. 제올라이트 종류에 따른 중금속 제거능의 차이는 제올라이트 골격내에 있는 중금속 이온과 시료중의 중금속 이온의 이온교환 선택성에 따라 이온 교환능이 매우 높은 Na함량과 매우 낮은 K함량 및 중간 정도의 Ca함량 등과 X-선 회절에서 검토한 제올라이트 광물질에 따른 골격내의 구조상의 차이에 의한 것으로 사료된다. 중금속에 대한 제거능은 산지에 관계없이 Pb가 가장 높았으며, Cu, Sr, Mn의 순으로 제거능이 감소하여 Mn에 대한 제거능이 가장 낮은 결과를 나타내었다. 이는 Mn의 제올라이트 골격내의 이온교환능이 다른 이온들에 비하여 낮다는 것을 보여 준다.

천연 제올라이트는 전처리에 의해 그 제거능이 변화하는 것으로 알려져 있다. Fig. 1은 천연 제올라이트(D-0)와 전처리 제올라이트(D-A, D-B, D-C)에 의한 각 중금속의 제거효율 변화를 나타낸 것으로, 전처리 제올라이트는 천연 제올라이트보다 제거 효율이 증가됨을 알 수 있었다. 전처리방법에 따라서는 NaOH의 처리, NaOH와 HCl의 연속 처리, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 처리 순으로 제거 효율이 감소하였다.

각 천연제올라이트의 전처리에 따른 중금속 제거량의 변화정도를 살펴 보면, 중금속 제거량의 증가는 전처리법 사이에서는 NaOH 처리, NaOH 와 HCl의 연속처리, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 처리의 순으로 감소하였고, 제올라이트 사이에서는 중금속 종류에 관계없이 중금속 제거능이 가장 낮은 천연제올라이트 S가 전처리시 중금속 제거량이 가장 크게 증가함을 알 수 있었다(Table 3). 이는 천연제올라이트 S의 주성분이 small-port mordenite로서 메탄과 같은 작은 분자만을 흡착하는 세공이 작은 제올라이트이나, 이를 열이나 산, 알카리 등으로 전처리시 잔여 Al등이 제거되어 5Å 이상의 큰 분자도 흡착할 수 있는 large-port mordenite로 결정구조 변화없이 바뀌기 때문인 것으로 사료된다.

제올라이트의 이온 교환은 흡착의 한가지 형태인 이온 교환흡착으로 간주하여 일반적인 흡착등온식으로 표현할 수 있다. 일반적으로 수용액중의 특정물질이 흡착제에 의해 제거되는 양은 Freundlich 흡착등온식 또는 Langmuir 흡착등온식을 따르는 것이 보통이다. 제올라이트에 의한 중금속 이온교환능력은 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 적절히 표현할 수 있으나 Freundlich식이 Langmuir식 보다 나은 적합성을 보여 주고 있다.

중금속 이온교환능력은 천연 제올라이트를 전처리함에 따라 증가하였고, NaOH 처리시는 천연 제올라이트 보다 Cu, Mn, Pb 및 Sr에 대해 Freundlich식의 K(이온교환용량)는 각각 2.9~5.4배, 2.8~3.8배, 3.0~3.2배, 3.1~6.1배, Langmuir식의 q_{max} (최대 이온교환량)는 각각 3.1~3.9배, 2.8~3.8배, 1.8~2.2배, 3.2~4.0배로 다른 전처리 방법보다 이온교환능력이 크게 향상됨을 알 수 있었고, 특히 천연 제올라이트 S-0의 NaOH 처리 제올라이트 S-A는 각각 6.1배, 4배로 크게 증가하였다.

천연 제올라이트에 대해 각 중금속 이온의 농도가 50 mg/L로 일정하게 만들어진 혼합 중금속 용액의 평형농도에서 구한 각 중금속의 제거량과 초기 농도가 50mg/L인 단일 중금속 용액에서 구한 각 중금속의 제거량을 비교하여 살펴 보면(Table 4), 혼합 용액에서 중금속 이온의 제거량은 단일용액에서 비교할 때 크게 감소하였으며, 각 이온의 제올라이트 골조내의 이온 교환능에 따라 이온 교환능이 매우 낮은 Mn의 경우 혼합 용액에서 크게 감소하였다. 혼합 용액에서 각 중금속의 제거량은 단일 용액에서와 마찬가지로 천연 제올라이트 사이에서는 D-0, Y-0, S-0의 순으로, 중금속 사이에서는 Pb, Cu, Sr, Mn의 순으로 감소하였다. D-0의 경우에 Pb는 단일 용액에서의 제거량이 23.0 mg/g인데 반해 혼합 용액에서의 Pb의 제거량은 21.6 mg/g으로 감소하였으나 D-0에 의해 제거된 전체 이온의 양은 36.3 mg/g으로 단일 용액에 비해 높아짐을 알 수 있다. 이는 앞서의 초기농도 변화의 영향에서 보여주는 바와 같이 혼합 용액에서의 Pb의 농도는 단일용액의 경우와 비록 동일하지만 중금속의 총부하량은 200 mg/L으로 4배로 증가함에 따라 제거량이 증가하는 것으로 생각된다. 또한 혼합 용액에서 전체 이온의 농도가 200 mg/L인 점에 주목하여 초기 농도가 200 mg/L인 단일 용액에서의 각 이온들의 제거량과 비교해보면 가장 이온 선택성이 높은 Pb는 단일 용액에서의 제거량 55.0 mg/g의 66%에 해당하는 제거량을 보였다(Table 2 참조). 이러한 특성은 다른 종류의 제올라이트 즉 Y-0와 S-0에 대해서도 유사한 경향을 보였다.

Table 5은 전처리 제올라이트에 대한 경우의 결과로써 혼합 용액에서 중금속 제거량은 천연 제올라이트와 마찬가지로 단일 용액에서 감소하였으나, 천연 제올라이트의 단일 용액과 혼합 용액에서 중금속 제거량을 기준으로 할 때 전처리 제올라이트는 단일 용액에서 보다 혼합 용액에서 중금속 제거능이 향상됨을 알 수 있었다. 특히 단일 용액과 마찬가지로 높은 중금속 제거량을 나타내는 NaOH 처리 제올라이트 Y-A, S-A에 의한 Sr의 제거능은 단일 용액과 혼합 용액에서 각각 약 3배, 4배로 혼합 용액에서 크게 향상되었다. 전처리 방법사이에서는 NaOH 처리, NaOH와 HCl의 연속 처리, $Ca(OH)_2$ 처리의 순서로 제거능이 감소하였으며, 중금속 사이에서는 Pb, Cu, Sr, Mn의 순서로 제거능이 감소하여 단일 용액에서와 동일한 결과가 얻어졌다.

4. 결 론

1) 천연 제올라이트 Y는 mordenite, quartz 및 비결정질 실리카 알루미늄이 혼재된 시료로서 NaOH의 처리시 Na-P1 제올라이트로 전이가 일어났으며, 반면에 천연 제올라이트 D와 S는 각각 clinoptilolite와 mordenite가 주성분이고 mordenite와 clinoptilolite를 부성분으로 함유한 순도 높은 천연 제올라이트 시료로서 염기 및 산처리시 상전이가 일어나지 않았다. 특히 S의 경우에는 상전이는 일어나지 않았지만 small port mordenite에서 large port mordenite로 세공크기가 확장되므로 양이온 교환 능력이 크게 향상됨을 알 수 있었다.

2) 천연 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거능은 천연 제올라이트 사이에서는 $D > Y > S$ 의 순이었고, 중금속 사이에서는 $Pb > Cu > Sr > Mn$ 의 순이었다.

3) 전처리 제올라이트는 천연 제올라이트보다 제거효율이 증가하였고, 전처리 방법사이에서는 NaOH 처리, NaOH와 HCl의 연속 처리, $Ca(OH)_2$ 처리의 순으로 감소하였으며, 특히 NaOH 처리시는 다른 화학적 처리 방법보다 매우 높은 제거효율을 보였다.

4) 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 중금속 이온교환능력은 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 적절히 표현할 수 있으나, Freundlich식이 Langmuir식 보다 보다 나은 적합성을 보였다.

5) 혼합 중금속 용액에서 중금속의 제거량은 단일용액에서와 비교할 때 동일 이온에 대해서는 감소하였으나, 제거된 이온의 총량은 증가하였다. 특히 이온교환능이 매우 낮은 Mn은 크게 감소하였다. 전처리 제올라이트의 혼합 중금속 용액에서의 중금속 제거능은 단일 용액에서보다 향상되었고, 단일 용액과 마찬가지로 NaOH 처리시 높은 제거량을 나타내었으며, 전처리방법 및 중금속 사이에서는 단일용액과 같은 경향을 보였다.

참 고 문 헌

Kang, S.J. and K. Wada, 1988, An assessment of the effectiveness of natural zeolites for removal of ammonium and zinc from their dilute solutions, Appl. Clay Sci., 3, 281~290.

Kim, Y, D.S. Kim, S.B. Jang and S.Y. Park, 1996, Studies on the removal of metal ions with domestic Pohang zeolites and synthetic zeolites, J. Korean Soc. Environ. Eng., 18(5), 587~602.

Moon, S. B., D. S. Kim and Y. Kim., 1984, A study on the adsorption of CO_2 and C_2H_2 gas with synthetic zeolites and domestic natural zeolites, J. Sci.(P.N.U.), 37, 123~142.

Semmens, M.J. and W.P. Martin, 1988, The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions, Water Res., 22(5), 537~542.

Table 1. The symbols of pretreated zeolites

Treatment	Places of production		
	Yongdong-ri	Daeshin-ri	Seogdong-ri
Untreated	Y-0	D-0	S-0
2N-NaOH	Y-A	D-A	S-A
0.02N-Ca(OH) ₂	Y-B	D-B	S-B
0.5N-NaOH→0.5N-HCl	Y-C	D-C	S-C

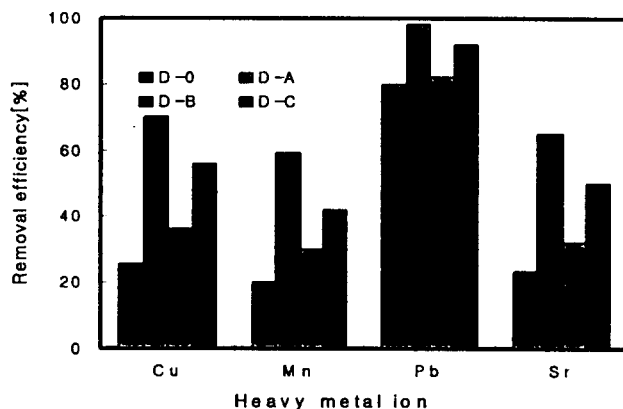


Fig. 1. Comparison of heavy metal removal efficiency by natural(D-0) and pretreated zeolites(D-A, D-B and D-C)(Initial heavy metal concentration : 100 mg/L, Zeolite : 1 g/500 mL).

Table 2. Effect of initial heavy metal concentration on the heavy metal removal efficiency and uptake by each natural zeolite

Initial concentration (mg/L)	Removal efficiency (%)											
	Cu			Mn			Pb			Sr		
	Y-0	D-0	S-0	Y-0	D-0	S-0	Y-0	D-0	S-0	Y-0	D-0	S-0
10	84	100	76	68	88	54	100	100	100	76	97	67
25	60	77.6	44	44	56	32	92	96	84	48	73.2	40
50	36	47.6	28	28	36	22	76	92	64	30	43.2	24
100	22	25.6	16	16	20	13	60	80	50	19	23.5	14
150	16	18	11.3	11.3	14	9.3	49.3	66.7	40	14.7	16.7	10
200	12.5	13.8	8.5	9	10.5	7	42	55	34	11.5	12.8	7.5

Initial concentration (mg/L)	q(mg/g)											
	Cu			Mn			Pb			Sr		
	Y-0	D-0	S-0	Y-0	D-0	S-0	Y-0	D-0	S-0	Y-0	D-0	S-0
10	4.2	5.0	3.8	3.4	4.4	2.7	5.0	5.0	5.0	3.8	4.9	3.4
25	7.5	9.7	5.5	5.5	7.0	4.0	11.5	12.0	10.5	6.0	9.2	5.0
50	9.0	11.8	7.0	7.0	9.0	5.5	19.0	23.0	16.0	7.5	10.8	6.0
100	11.0	12.8	8.0	8.0	10.0	6.5	30.0	40.0	25.0	9.5	11.8	7.0
150	12.0	13.5	8.5	8.5	10.5	7.0	37.0	50.0	30.0	11.0	12.5	7.5
200	12.5	13.8	8.5	9.0	10.5	7.0	42.0	55.0	34.0	11.5	12.8	7.5

Table 3. Effect of pretreatment on the heavy metal uptake for each natural zeolite

Heavy Metal ^a	q(mg/g)											
	Y-0 ^b	Y-A ^b	Y-B ^b	Y-C ^b	D-0 ^b	D-A ^b	D-B ^b	D-C ^b	S-0 ^b	S-A ^b	S-B ^b	S-C ^b
Cu	11.0	30.0	15.5	22.0	12.8	35.0	18.0	22.0	8.0	27.0	11.5	19.0
Mn	8.0	21.0	11.0	15.0	10.0	29.5	15.0	21.0	6.5	17.5	8.0	12.5
Pb	30.0	41.0	31.5	36.0	40.0	49.0	42.0	46.0	25.0	38.0	27.0	34.0
Sr	9.5	28.0	13.0	19.5	11.8	32.5	16.0	25.0	7.0	25.0	10.0	17.0

a : Heavy metal concentration : 100 mg/L

b : Zeolite : 1 g/500 mL

Table 4. Comparison of heavy metal uptakes by natural zeolites in the single and mixed solutions

Natural zeolite ^a	q(mg/g)									Sum ^c
	Cu ^b		Mn ^b		Pb ^b		Sr ^b			
	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed		
Y-0	9.0	4.5	7.0	1.8	19.0	17.8	7.5	3.5	28.1	
D-0	11.8	6.0	9.0	3.5	23.0	21.6	10.8	5.2	36.3	
S-0	7.0	3.3	5.5	1.4	16.0	14.8	6.0	2.8	22.3	

a : Zeolite : 1 g/500 mL

b : Heavy metal concentration: 50 mg/L

c : Sum of uptake for all ions in mixed solution

Table 5. Comparison of heavy metal uptakes by natural and pretreated zeolites in the single and mixed Solutions

Zeolite ^a	q(mg/g)										Sum ^c
	Cu ^b		Mn ^b		Pb ^b		Sr ^b				
	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed			
Y-0	9.0	4.5	7.0	1.8	19.0	17.8	7.5	3.5	28.1		
Y-A	24.0	15.3	17.0	4.9	23.0	21.8	22.5	13.5	55.5		
Y-B	12.5	6.5	8.5	2.7	21.0	19.0	10.5	5.0	33.2		
Y-C	17.0	9.0	12.0	4.8	22.0	20.5	15.0	10.8	44.6		
D-0	11.8	6.0	9.0	3.5	23.0	21.6	10.8	5.2	36.3		
D-A	24.0	16.5	20.5	8.8	25.0	24.5	23.5	13.7	63.5		
D-B	16.5	8.5	10.5	4.5	24.0	22.0	14.0	7.0	41.5		
D-C	20.0	10.8	16.0	6.5	25.0	22.8	17.5	9.0	49.1		
S-0	7.0	3.3	5.5	1.4	16.0	14.8	6.0	2.8	22.3		
S-A	22.0	12.5	14.5	3.8	22.0	20.2	20.0	11.3	47.9		
S-B	9.5	4.5	7.0	2.8	19.0	17.0	8.5	4.0	28.3		
S-C	15.5	8.2	10.0	3.8	21.0	18.0	12.5	6.0	36.0		

a : Zeolite : 1 g/ 500 mL

b : Heavy metal concentration : 50 mg/L

c : Sum of uptake for all ions in mixed solution