

## 제주 송이(Scoria)의 중금속 흡착 제어특성

조영우\*, 현성수, 감상규, 안병준<sup>1</sup>, 이민규<sup>2</sup>

제주대학교 환경공학과, <sup>1</sup>전북대학교 화학교육과, <sup>2</sup>부경대학교  
화학공학과

### 1. 서 론

중금속이 함유된 오염된 폐수를 처리하는 방법에는 미생물을 이용하는 생물학적 처리 방법, 용존 이온을 수산화물 등으로 응집 침전시키는 응집침전법, 증발법, 전기분해 회수법, 막분리법, 용매추출법, 흡착법 또는 이온교환수지법, 계면활성제를 이용한 부상법 등이 있으며, 모두 실용 가능한 방법들이나 이들 공정 대부분이 전처리가 필요하고 2차오염이 발생할 뿐만 아니라 용액중의 중금속 농도가 1~100mg/L 정도로 낮게 있을 경우에는 비효율적이나 비용이 비싼 단점이 있다<sup>1-3)</sup>.

흡착법 또는 이온교환법의 경우에는 흡착제로서 또는 이온교환제로서 활성탄, 실리카겔, 활성알루미나 및 이온교환 수지 등이 널리 사용되고 있는데, 이들은 물리화화적인 폐수 처리에 많이 사용되고 있으나 가격이 고가이기 때문에 흡착 처리 능력이 우수함에도 불구하고, 일반적으로 대량 소비가 되지 않고 특수한 경우에만 이용되고 있어 풍부하고 손쉽게 구할 수 있으면서도 가격이 저렴하고 경제적인 재료의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다<sup>4,5)</sup>.

따라서 본 연구에서는 화산지역이라는 제주도의 지형학적 특성 때문에 다량 산재해 있고 부존 천연자원의 활용이라는 측면에서 상당한 관심이 되고 있는 송이의 다양한 물리화학적 특성을 고려하여 제주도의 대표적인 수개 지역에서 송이를 채취하여 이들의 물리화학적 특성과 중금속 흡착능과의 관계를 살펴봄으로써 중금속 흡착제로서의 이용 가능성을 조사하고 그에 대한 기초자료 제공과 국내자원의 활용이라는 측면에서 시도하였다.

### 2. 재료 및 방법

본 실험에서 중금속 흡착제로 사용한 송이는 지역 및 색깔에 따라 화학적 조성 및 물리적 특성이 다르므로 제주도의 대표적인 5개 지역에서 채취하였으며, 이들의 산지 및 색상은 Table 1과 같다.

이 5종의 송이를 물로 수회 세척한 후 이것을 105℃에서 일정시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후 송이의 입자 크기를 30/80, 100/170 및 200 mesh 이상의 크기로 분류하여 사용하였다.

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였다.

각 송이의 주결정성과 원소 조성을 X-선 회절 분석기(Rigaku, max/III A)와 Link ISIS 3.0을 사용하여 분석하였다.

중금속 흡착실험은 단일 중금속의 경우 각 중금속 0.1~1.0 mmole/L 500mL를 1L 삼각 플라스크에 취하고 송이 일정량을 가하고 교반하면서 회분실험을 행하였다. 시료는 일정 시간 마다 2mL의 시료를 채취하여 이를 원심분리기(VS-4000)를 이용하여 4000rpm 이상에서 10분동안 원심분리한후 상등액을 중금속 농도 분석에 사용하였다. pH 변화에 따른 영향을 살펴보기 위하여 HNO<sub>3</sub>/ NaOH을 사용하여 pH 2, 3, 4, 5 및 6으로 조정하여 위의 실험과 같은 방법으로 실험하였다.

혼합 중금속 제거 실험은 단일 중금속 제거 실험과 같은 방법으로 수행하였으며, 혼합 중금속 용액의 농도는 각 금속이온에 대해 0.2 mole/L로 조제된 용액을 혼합하여 사용하였다.

Table 1. The producing districts and colors of Cheju scoria

Symbol	Producing districts	Color
A	Cheju-do Cheju-shi Bonggae-dong	Dark gray
B	Cheju-do Pukcheju-gun Hanlim-eup Sangmyong-ri mangoreum	Yellowish brown
C	Cheju-do Pukcheju-gun Hanlim-eup Keumag-ri	Reddish brown
D	Cheju-do Namcheju-gun Andeok-myun Dongkwang-ri	Reddish brown
E	Cheju-do Pukcheju-gun Chocheon-eup Songdang-ri	Reddish brown

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 산지별 송이 시료에 대한 X-선 회절 피크를 살펴 보면 송이의 주결정상은 사장석(Plagioclase), 휘석(Pyroxene), 자철석(Hematite)로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 사장석은 Ca이 많은 Anorthite, 휘석은 Diopside가 주종을 이루었다.

EDS로 측정된 원소 조성을 살펴 보면 Si는 37-45%로 거의 비슷하고, Al의 조성은 15-28%로 변화가 다소 크게 나타났다.

산지별 송이의 중금속 흡착능을 Cu<sup>2+</sup>에 대해 q<sub>max</sub>(최대 흡착량)로 비교하면 A가 0.0292 mmole/g으로 가장 높았으며, A, E, D, B, C의 순으로 감소하였는데, 이는 각 송이의 CEC(양이온 치환용량)과 같은 경향이었다. 즉 송이의 CEC가 높을수록 중금속 흡착량이 증가함을 알 수 있었다.

중금속 종류에 따른 흡착능을 송이 A에 대해 q<sub>max</sub>로 비교하면 Pb<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Sr<sup>2+</sup>>Mn<sup>2+</sup>의 순으로 나타났다. 이는 수화 이온의 반경이 작아지는 순서와 대체로 일치하였으며, 일반적으로 수화 이온의 반경이 작아짐에 따라 이온 흡착량이 커지며 수화 이온의 반경이 커짐에 따라 3차원 구조 내로 들어가지 못하고 표면에만 흡착이 일어남으로써 흡착량이 낮은 것으로 사료되었다.

각 중금속 이온의 흡착능에 미치는 pH 영향을 A송이 5g, 중금속 0.4mmole/L, pH 3-6 범위에서 살펴 보면  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ 에 대해 제거율은 각각 31-95%, 12-83%, 11-58%, 11-47%의 범위로 pH가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 낮은 pH에서는 높은 농도로 존재하는  $H^+$ 이온이 각 중금속 이온과 송이의 흡착 부위에 경쟁적으로 반응하기 때문인 것으로 사료되었다.

송이의 입자 크기에 따른 중금속 흡착능을 살펴 보면 중금속 용액 0.4 mmole/L에서 30/80, 100/170, 200 mesh 이상에 대해  $Cu^{2+}$ 는 각각 0.012, 0.015, 0.028 mmole/g,  $Pb^{2+}$ 는 각각 0.015, 0.018, 0.039 mmole/g으로 입자 크기가 작을수록 중금속 흡착량이 증가함을 보이는데, 이는 송이의 흡착 표면적 및 입자내로의 세공확산 속도의 증가에 의한 것으로 사료된다.

중금속 이온이 혼합되어 있는 용액에 대한 흡착 특성을 파악하기 위해 각 중금속 농도가 동일하게 0.2 mmole/L 되도록 혼합하여 만든 용액에 A송이 5g을 가하여 흡착능을 0.2 mmole/L의 단일 용액과 비교하여 보면 혼합 용액에서 중금속 흡착능은 단일 용액과 비교하여 크게 감소하였고, 중금속 흡착능은 단일 용액과 마찬가지로  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ 의 순으로 감소하였다.  $Pb^{2+}$ 는 단일 용액에서 흡착량이 0.020 mmole/g 인데 비해 혼합 용액에서는 0.015 mmole/g으로 감소하였으나, 송이에 의해 전체 흡착된 양은 0.041 mmole/g으로 단일 용액에 비해 높아짐을 알 수 있었다. 이는 혼합 용액에서의  $Pb^{2+}$ 의 농도는 단일 용액과 동일하지만 중금속 이온의 총부하량은 1 mmole/L으로 5배 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 것으로 생각된다. 초기 농도가 1 mmole/L인 단일 용액에서 이온 흡착능이 가장 높은  $Pb^{2+}$ 는 단일 용액에서의 흡착량 0.045 mmole/g의 91%에 해당하는 제거율을 보였다.

## 참 고 문 헌

Mattuschka, B. and G. Straube, 1993, Biosorption of metals by a waste biomass, J. Chem. Tech. Biotechnol., 58, 57-63.

Murakami, Y. et al., 1981, New development in zeolite science and technology, Proceedings of 7th International Zeolite Conference, Tokyo, August 17-22.

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

Weber, W.J., Jr and J.C. Morris, 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. San. Eng. Div., ASCE, 89, SA2, 31-40.

Volesky, B., H.A. May-Phillips and Z.R. Holan, 1993, Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*, Biotechnol. Bioeng., 41, 826-829.