

E-8

지역별 제주 스코리아로부터 합성된 Na-P1 제올라이트의 회분식 반응기에서 폐수 중 중금속 제거능의 비교·검토

감상규, 현성수*, 안병준¹, 이민규²

제주대학교 환경공학과, ¹전북대학교 화학교육과,

²부경대학교 화학공학부

1. 서론

제주도 전지역 특히 기생화산지역에 널리 산재해 있는 스코리아는 화산폭발 할 때 분출된 여러 물질 가운데 다공질의 화산암, 화산모래, 기타 화산회 등이 혼합되어 있는 것으로, 환경오염물질 정화목적으로 폐수 중의 중금속 흡착제로 적용한 결과, 천연 제올라이트 등 다른 흡착제와 비교해서 중금속 흡착능이 현저히 낮기 때문에 이의 목적으로 스코리아를 사용하기는 어려운 실정이다(감 등, 1999; 조, 1999).

최근에 석탄회의 화학적 조성 특히 실리카와 알루미나 함량이 약 70% 정도로 천연 제올라이트와 비슷한 성질을 이용하여 제올라이트를 합성하였고, 이를 중금속 제거에 응용한 결과 그 효율이 석탄회에 비해 매우 뛰어난 것으로 보고되었다(Kim 등, 1997). 스코리아도 석탄회와 마찬가지로 실리카와 알루미나 함량이 60% 이상으로 비교적 높으므로(조, 1999), 이의 성질을 이용하여 수종류의 제올라이트를 합성하여 각 제올라이트의 중금속 제거능을 검토한 결과 스코리아 및 천연 제올라이트에 비해 매우 우수한 흡착능을 보였다(Kam 등, 2000).

본 연구에서는 제주 스코리아로부터 합성된 제올라이트중 중금속 제거능이 가장 우수한 Na-P1을 스코리아의 지역별에 따른 다양한 물리화학적 특성을 고려하여 합성하고, 이들의 폐수 중의 중금속의 제거능을 단일 용액 및 혼합용액의 회분식 반응기에서 검토하였다.

2. 재료 및 실험 방법

본 실험에 사용된 제주 스코리아는 대표적으로 봉개지역(A), 상명지역(B), 금악지역(C), 동광지역(D) 등 4개 지역에서 채취하여 합성하였고, 이의 입자 크기를 35/80, 100/170 및 200/270 mesh의 크기로 분류하여 사용하였다.

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의 $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ 를 사용하였다.

중금속 제거 실험은 단일 용액의 경우, 1L 삼각 플라스크에 0.05~0.6 mmol/L의 각 중금속 용액 500 mL를 넣고, 혼합 용액의 경우 각 중금속에 대해 0.2 mmol/L 함유된 용액 500 mL를 넣고, 여기에 일정량의 Na-P1을 넣은 후, 교반하면서 일정 시간 간격으로 2 mL의 시료를 취하여 이를 원심분리기(VS-4000)를 이용하여 4000 rpm 이상에서 10분 동안 원심분리 한 후 상정액을 중금속 농도 분석에 사용하였고, 시간에 따른 농도변화를 측정하여 평형에 도달하였을 때 실험을 종료하였다.

3. 결과 및 고찰

지역별 스킨리아로부터 합성된 Na-P1의 중금속 제거능을 비교하면 Na-P1(D)에서 가장 높았으며, Na-P1(D)>Na-P1(C)>Na-P1(B)>Na-P1(A)의 순으로 감소하였다. 이 결과는 각 Na-P1의 CEC 162.5, 157.5, 151.6, 147.1, 112.3 meq/100g와 같은 경향이였다. 지역별 스킨리아에 따른 Na-P1이 다른 중금속 제거능을 보이는 것은 스킨리아의 화학적 조성에 따라 합성되는 Na-P1의 수득율에 차이가 나기 때문인 것으로 판단된다.

중금속 이온의 종류에 따른 각 지역의 Na-P1의 중금속 평형 제거량은 Pb^{2+} 의 경우가 가장 높은 것으로 나타났으며, $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}>Sr^{2+}>Mn^{2+}$ 의 순으로 감소하였다. 이는 Na-P1의 골조내의 제거부위와 중금속 이온간의 선택성에 기인되는 것으로 사료된다.

각 중금속 이온의 흡착능에 미치는 pH 영향을 pH 2~6 범위에서 살펴보면 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} 에 대해 pH가 감소할수록 중금속 이온의 제거량은 감소하였고, pH가 증가할수록 높은 제거량을 나타내었다. 이는 낮은 pH에서는 높은 농도로 존재하는 H^+ 와 중금속이 합성 제올라이트의 제거 부위에서 경쟁에 의하여 감소되는 것으로 사료된다.

Na-P1의 입자 크기에 따른 중금속 제거능을 살펴보면 입자가 작을수록 중금속 이온의 평형제거량이 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 입자 크기가 작을수록 표면적이 증가하고 또한 제올라이트 표면에서 세공 내의 제거부위까지 확산 거리가 짧아져서 중금속 이온과의 접촉 기회가 증가하여 평형제거량이 증가하는 것으로 사료된다.

혼합 중금속 용액에서 중금속 제거능은 단일 용액과 비교하여 크게 감소하였고, 중금속 제거능은 단일 용액과 마찬가지로 $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}>Sr^{2+}>Mn^{2+}$ 의 순으로 감소하였다. Pb^{2+} 는 단일 용액에서 흡착량이 0.900 mmol/g 인데 비해 혼합용액에서는 0.780 mmol/g으로 감소하였으나, 송이에 의해 전체 흡착된 양은 1.268 mmol/g으로 단일 용액에 비해 높아짐을 알 수 있었다. 이는 혼합 용액에서의 Pb^{2+} 의 농도는 단일 용액과 동일하지만 중금속 이온의 총부하량은 1.0 mmol/L으로 5배 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 것으로 생각된다.

Na-P1에 의한 중금속 이온의 제거는 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 표현할 수 있으나 Freundlich식이 보다 나은 적합성을 보임을 알 수 있었다. Na-P1에 의한 중금속 이온의 이온교환 용량(K) 및 최대 이온교환량(q_{max})은 pH가 증가할수록 증가하였으며, pH를 조정하지 않은 용액에서 Na-P1(D)는 K와 q_{max} 는 각각 1.22, 1.11 mmol/g으로 다른 지역의 스킨리아로부터 합성된 Na-P1에 비해 각각 1.61~1.23, 1.59~1.28의 높은 이온 교환능을 보임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 김상규, 김덕수, 이민규, 1999, 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 2가 중금속 이온 제거능의 비교·검토, 한국환경과학회지, 8(3), 399~409.
- 조영우, 1999, 제주 Scoria의 중금속 흡착특성, 제주대학교 석사학위논문.
- Kam, S.K., S.S. Hyun, B.J. Ahn and M.G. Lee, 2000, Removal of heavy metals in wastewater by zeolites synthesized from Cheju scoria of Korea, Proc. 34th JSWE Annual Meeting, Kyoto, Japan, 16-18 March, p. 471.
- Kim, W. B., S. H. Jung and B. J. Ahn, 1997, Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash, J. Ind. Eng. Chem., 3(3), 185~190.