

수환경-1 황토로부터 합성된 제올라이트를 이용한 흡착반응 연구

홍정연*, 감상규¹

제주대학교 지구환경시스템공학부, ¹지구환경시스템공학부

1. 서론

중금속들은 수중에 용해 또는 불용해 상태로 존재하거나 유기금속상태, 침전 또는 흡착된 형태로 존재하고 있는데, 이런 다양한 형태로 존재하는 중금속을 처리 제거하기 위해서는 적당한 상태로 변형을 시키든지, 아니면 그 상태대로 처리할 수 있는 방법을 선택해야만 한다. 이를 처리하는 방법으로는 미생물을 이용한 생물학적 처리 방법, 산 알칼리를 이용하는 화학적 처리 방법, 응결 침전법, 이온교환수지법 및 흡착법 등이 있다(박 등, 1999).

특히 황토는 국내 어디서나 쉽게 구할 수 있고, 인체에 무해하여 여러 용도로 활용되고 있으며, 황토의 콜로이드 입자는 해수 중의 현탁 물질을 응집·흡착하는 성질이 있다. 그러나 폐수 중의 중금속 등 환경오염 물질의 제거에 많이 활용되고 있는 다른 흡착제와 비교해서 중금속 흡착능이 현저히 낮기 때문에 흡착제로 황토를 사용하기는 어려운 실정이다(정 등, 1999).

따라서, 황토의 물리화학적 특성을 고려하여 고부가가치 상품인 제올라이트로 합성이 가능하다면 중금속 제거능을 크게 향상시킬 수 있고, 제올라이트가 응용되고 있는 여러 가지 환경오염 물질 정화용으로 활용될 수 있을 것이다.

종래의 흡착현상의 경험적 접근방식은 흡착 단순히 특정조건에서 수용액 상에 잔존 농도와 고체상에서 흡착된 농도를 실험적으로 결정하기 때문에 관련조건이 바뀔 때마다 K_d 또는 흡착등온계수가 달라진다. 따라서, 보다 광범위한 지화학적 또는 수처리 조건에서의 응용이 가능하지 못하였다(이, 1994), (신, 1997).

본 연구에서는 합성제올라이트의 중금속 흡착특성을 살펴보기 위하여, Cd(II), Cu(II) 2종의 유해성 중금속을 황토로 합성된 합성제올라이트를 이용하여 흡착제 주입량과 pH에 따라 회분식 흡착실험을 한 후, 실험결과 data와 흡착제의 표면특성으로부터 결정된 인자를 이용하여 SCM의 수행결과와 비교·검토하는데 그 목적을 두었다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 실험재료

본 실험에 사용된 황토는 고창 지방에서 채취한 것으로, 황토를 제올라이트로 전환시키기 위하여 제올라이트의 전형적인 합성 방법인 수열 합성법을 이용하였으며 실험조건으로는 NaOH 수용액의 농도를 1M ~ 2M까지, 반응온도는 90°C ~ 160°C까지 변화시켜가면서 합성시켰다. 합성제올라이트는 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척하였고, 이

것을 105°C에서 일정시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후, 입자 크기를 200/270 mesh의 크기로 사용하였다.

2.2 실험방법

황토 및 합성 제올라이트에 대해 양이온 치환용량(CEC)는 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 법(Page, 1985)으로 측정하였다.

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였다. 중금속 용액의 제조는 탈이온 증류수로 각 중금속 이온에 대해 약 0.01 mmol/L로 하였다. 중금속 농도는 원자흡광광도계(GBC 904AA)로 분석하였다.

1) Zeta potential 측정

황토와 합성 제올라이트의 pH에 따른 Zeta potential 변화를 Zetaphoremeter로 측정한다. 0.01M NaCl용액 1L에 200mesh 황토와 합성제올라이트 0.1g을 주입하고 25°C를 유지하며 교반하면서 pH를 측정하고 기록한다. pH는 범위가 3~10으로 되도록 0.1N HCl과 0.1N NaOH로 조정한다.

2) 흡착실험

중금속 흡착실험 방법으로 약 10^{-5}M 의 일정한 농도의 중금속 용액을 만든 후, NaCl로서 용액의 이온강도를 조절하고, 준비된 중금속 용액을 50mL를 취하고, 일정량의 흡착제를 각각 100mL 삼각 플라스크에 주입하여, 용액의 pH를 3~11의 범위가 되도록 산성 용액으로써 0.1M HCl용액을, 염기성 용액으로써 0.1M NaOH 용액을 사용하여 조절하였다. 25°C 항온교반조에서 170rpm으로 24시간 진탕 후 여과하여 여액을 취해 흡착 평형 pH를 측정하고 원자흡광광도계를 이용하여 용액의 중금속의 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 zeta potential

Fig.1 에서와 같이 5개의 고체표면 전위는 pH가 증가함에 따라 표면전위가 양전위에서 음전위로 감소함을 알 수 있다. 전위가 0인 pH를 Zero point of charge(ZPC)라 하는데 이는 표면전위를 구성하는 이온(potential determining ion, PDI)들의 순전하량이 0일 때이다. 그림에서 보는 바와 같이 합성제올라이트와 raw loess는 pH에 대한 negative charge를 띠므로 Cu, Cd과 같은 중금속 양이온의 흡착처리가 가능함을 예측할 수 있다.

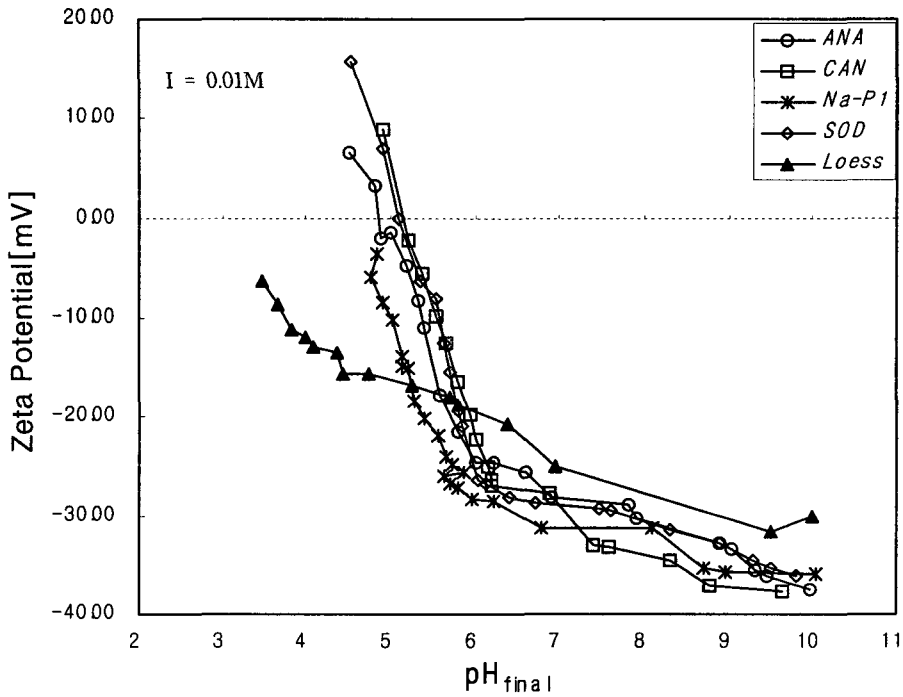


Fig.1 The Zeta Potential of ANA, CAN, Na-P1, SOD and Loess as a function of pH_{final}

3.2 흡착 특성

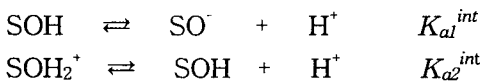
합성 제올라이트의 중금속 이온 제거능은 합성 제올라이트의 종류에 따라서는 중금속 이온의 종류에 관계없이 Na-P1>SOD>CAN>ANA의 순서로 감소하였다. 이러한 결과는 각 합성제올라이트이 양이온 치환용량(CEC)가 클수록 높은 중금속 제거능을 보였다.

3.3 SCM(Surface Complexation Model)

SCM을 수행하기 위해 다음과 같은 입력변수들이 필요하게 된다.

1) 표면이온화 반응상수(Surface Protolysis Constant)

입자표면에서의 이온화반응은 용액의 pH에 따라서 표면전하를 양 또는 음의 특성을 띄게 한다. 즉, SOH는 중성, SO⁻는 음성, SOH₂⁺는 양성을 나타낸다.



2) TL-SCM을 위한 입력변수

Surface Protolysis constant, 합성제올라이트의 표면에서 배경이온들의 반응상수, 그리고 Layer Capacitance 는 Model Fit로부터 계산되었다.

	ANA	CAN	Na-P1	SOD	황토
CEC[meq/100g]	70	115	265	300	15
Asp[m ^l /g]	80	205	102	231	84
SD[site/nm ²]	5.25	3.3659	15.5882	7.7922	1.0714
N _s [mole/L]	6.974×10 ⁻³	1.146×10 ⁻⁴	2.64×10 ⁻⁴	2.989×10 ⁻⁴	1.495×10 ⁻³
log K _{ad} ^{int}	-5.70	-6.10	-5.70	-6.52	-5.10

4. 요약

기존의 적정 자료로부터 구하는 방법이 아닌 흡착제의 Zeta potential 자료를 바탕으로 구한 값으로도 흡착결과를 잘 모사할 수 있다.

합성 제올라이트의 중금속 이온 제거능은 합성 제올라이트의 종류에 따라서는 중금속 이온의 종류에 관계없이 Na-P1>SOD>CAN>ANA의 순서로 감소하였다.

SCM 모델링의 Fitting을 결정하는 Fitting 변수로서는 총 site 농도(g/l), site 밀도(sites/nm²), 비표면적(m²/g)으로써 결정할 수 있다.

참 고 문 헌

- Thomas, E. H. and P. D. Drew, 1989, Metal fishing and processing, J. WPCF 61(6), 897-901
- Benefield, D. L., Judkins J. F., and Weand, B.L., 1982, Process chemistry for water and wastewater treatment. p.196
- 신용일, 1997, Surface Complexation Model을 이용한 흡착반응의 모델화 연구, 계명대학교 환경과학과, 석사학위논문
- 이성홍, 1994, 꽃게껍질에 의한 중금속의 흡착특성에 관한 연구, 효성여자대학교, 박사학위논문
- 이선희, 2000, 황토(loess)를 이용한 제올라이트(Zeolite)의 합성, 전북대학교 화학교육과, 석사학위논문