

## 구룡포일대에서 산출되는 Zeolite와 Bentonite에 의한 중금속 흡착 특성

김정진<sup>1\*</sup> · 장윤득<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup>안동대학교 지구환경과학과(jjkim@andong.ac.kr)

<sup>2</sup>경북대학교 지질학과

### 1. 서 언

산업화된 현대사회에서는 많은 종류의 광물들이 목적에 따라 여러분야에서 다양하게 이용되고 있다. 그 중에서도 흡착 능력이 뛰어난 Zeolite와 Bentonite를 이용한 중금속이나 방사성 핵종 흡착에 대한 연구가 현재까지 활발하게 진행되고 있다.

Bentonite는 주로 몬모릴로나이트와 바이델라이트 계통의 스멕타이트를 주로하는 미립의 점토로 팽윤성과 흡착성, 그리고 이온 교환성 등의 성질을 가지고 있다. 화산암의 속성작용이나 열수 변질작용에 의해 생성되며 시추형 이수, 누수 방지제, 토양개선제, 도료, 농약, 탈색제, 흡착제 등에 이용된다. Zeolite는 3차원 망상구조를 갖는 규산염 광물로서 결정 구조 내부에 양이온이나 물분자를 포함할 수 있는 통로가 존재한다. Zeolite 그룹에 속하는 광물은 natrolite, chabazite, heulandite, mordenite, laumontite, clinoptilolite 등이다. 일반적으로 Zeolite는 양이온 치환 능력이 뛰어난 것으로 알려져 있지만 이 그룹의 속하는 모든 광물의 치환능력이 동일한 것은 아니다.

제올라이트에서 일어나는 중금속 흡착반응은 주로 양이온 교환방식으로 이루어지며, 중금속 흡착 성향 및 거동 등에 대한 연구를 바탕으로 물속의 중금속을 제거하기 위하여 제올라이트를 활용하고 있다 (Ames, 1961; Pabalan and Bertetti, 2001; Colella, 1996; Bremner and Schultze, 1995; Kallo, 2001). 국내산 제올라이트 광석에 대한 중금속 흡착특성이 체계적으로 연구되지 않았기 때문에 광종별 흡착 성향 및 선호도, 광석별 흡착 능력 및 불순물 효과, 흡착 반응 메카니즘과 같은 기본적인 부분에 있어서도 연구가 미흡한 상태이다 (노진환, 2003).

제올라이트 광석은 한 종류의 단일광물로 산출되는 경우가 드물며 대부분 다른 광물들과 혼합된 광물조성을 갖는다. 제올라이트에 대한 중금속 흡착 특성 연구는 단일 광물에 대해 수행되었기 때문에 일반적으로 활용하고 있는 복잡한 광물 조성을 갖는 제올라이트 광석에 적용할 경우 상당한 차이가 발생할 수도 있다. 따라서 광물에 따른 다양한 종류의 중금속 흡착특성에 대한 연구가 필요하다. 본 연구의 목적은 Zeolite와 Bentonite를 이용하여 물속에 존재하는 여러 가지 종류의 중금속에 대한 흡착 특성을 밝히는 데 있다.

### 2. 연구방법

#### X선회절분석

광물 감정을 위한 X-선회절분석 시료는 막자사발을 이용하여 80mesh이하의 분말로 만든 후 채취한 Rigaku Geigerflex RAD3-C 모델을 이용하여 X-선회절 분석을 실시하였으며, 분석 조건은 CuK $\alpha$ , 40kV, 35mA, 주사속도 1° 2 $\theta$ /min이다.

채취한 시료 중 30여개에 대해 박편을 제작하였으며 풍화가 진행된 시료에 대해서는 초저점도 예폭시로 암석을 굳힌 다음 박편을 제작하여 편광현미경 관찰을 실시하였다.

광물의 정확한 형태와 광물의 교대양상을 관찰하기 위하여 JSM-840A와 DSM 940A 모델 주사전자현미경으로 관찰하였다.

X-선회절분석에 의해 각각의 시료에 대한 광물 감정 후 제오라이트와 스멕타이트가 포함된 시료를 선택하여 중금속과 반응시킨 후 광물이 흡착한 중금속을 측정하기 위하여 ICPS-1000IV 유도쌍극자플라즈마분광분석(ICP-AES)을 실시하였다. 또한 Pb의 경우 몇 개의 동일 시료에 대하여 ICP와 AAS로 비교 분석을 실시하였다.

#### 중금속 흡착 실험

제오라이트와 스멕타이트가 포함된 시료 10개를 선택하여 각각의 시료에 대한 Pb의 흡착정도를 측정하였다. 흡착실험에 사용한 Pb의 농도는 표준시료는 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1000ppm 용액으로 3차 증류수로 희석하여 20ppm의 농도로 묽혀서 실험을 실시하였다. 각각의 제오라이트와 스멕타이트 시료는 200mesh 이하의 분말을 0.5g 씩 칭량하여 5ml, Pb 20ppm의 용액과 30시간 반응시킨 후 0.45um pore size의 membrane 필터로 거른 후 AAS 분석을 실시하였다.

제오라이트와 스멕타이트가 포함된 시료 25개를 선택하여 각각의 시료에 대한 Cu, Pb, Zn, Cd의 흡착정도를 측정하였다. 흡착실험에 사용한 중금속은 각각 20ppm의 농도로 묽힌 혼합 용액을 사용하였다. 각각의 흡착 실험에 사용한 시료는 200mesh 이하의 분말을 0.5g씩 칭량하여 각각 5ml, 20ppm의 용액과 30시간 반응시킨 후 0.45um pore size의 membrane 필터로 거른 후 ICP 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### X선회절분석

벤토나이트 시료의 스멕타이트는 주로 몬모릴로나이트이며, 제오라이트 광물은 클라이놉틸로라이트, 로몬타이트, 모테나이트이다. 시료중 순수한 스멕타이트가 존재하는 경우도 있지만 대부분이 두 개이상의 광물조합으로 이루어져 있다. 대표적인 광물조합은 석영-사장석-스멕타이트, 석영-사장석-스멕타이트-로몬타이트, 녹니석-일라이트-석영-사장석, 클라이놉틸로라이트-모테나이트-사장석 등이다.

#### 편광현미경 관찰

제오라이트 시료에서 clinoptilolite와 로몬타이트, 모테나이트는 대부분 공동내에 침상 혹은 섬유상 결정이 방사상으로 나타난다. 안산암에서 나타나는 반정은 주로 사장석과 석영이며 사장석의 가장자리나 유리질 샤드(shard)의 중심부에 제오라이트나 점토광물로 변질된 양상을 보여준다. 클라이놉틸로라이트는 공동내 침상의 결정이 방사상으로 성장하며, 모테나이트는 불규칙한 섬유상의 결이 다발 모양으로 나타난다.

#### 주사전자현미경 관찰

클라이놉틸로라이트는 주로 판상 혹은 주상의 결정으로 나타나며 결정의 성장은 공동내에서 벽에 수직인 방향으로 성장한다. 모테나이트는 침상 혹은 섬유상의 결정으로 나타나며 기질에서 방사상으로 성장하는 것을 알 수 있다. 로몬타이트는 공동내에서 주상의 결정으로 나타난다. 스멕타이트는 사장석 반정의 가장자리를 따라 불규칙한 얇은 판모양으로 나타난다.

#### 유도쌍극자플라즈마분석 및 원자흡수분광분석

##### AAS 분석결과:

초기 20ppm의 Pb용액과 반응 후 대부분의 시료에서 Pb의 농도가 감소하였지만 시료에 포함된 광물의 종류에 따라 감소하는 정도는 많은 차이를 나타낸다. 순수한 스멕타이트로 된 시료의 경우 반응 후 용액 내의 Pb의 농도가 0.21ppm이지만 스멕타이트-석영-사장석, 스멕타이트-석영의 광물조성을 갖는 시료의 경우 각각 3.43, 4.95pp으로 순수한 스멕타이트로 된 시료보다 흡착된 Pb의 양이 적다는 것을 알 수 있다. 제오라이트 그룹 중 로몬타이트가 포함된 시료의 경우 각각 16.43, 17.43ppm으로 흡착된 Pb의 양이 적지만 크라이놉틸로라이트와 모테나이트가 포함된 시료는 감지되지 않을 정도로 모두 흡착된 것을 알 수 있다. 따라서 Pb의 흡착능력은 클라이놉틸로라이트, 모테나이트>스멕타이트>>로몬타이트 라고 할 수 있다.

##### ICP 분석결과:

Cu: 스멕타이트가 포함된 시료는 5ppm 정도 감소하고 클라이놉틸로라이트와 모테나이트가 포함된 시료에서는 소량 감소며, 로몬타이트를 포함한 시료는 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 특히 제오라이트나 스멕타이트를 포함하지 않은 시료는 거의 변화가 없다.

Zn: 전 시료에서 감소하는 경향을 보이지만 스멕타이트가 포함된 시료에서 가장 많이 감소한다. 로몬타이트가 포함된 시료와 제오라이트나 스멕타이트가 포함되지 않은 시료에서는 소량 감소하는 경향을 나타낸다.

Cd: 다른 중금속의 경우에 비해 반응 후 중금속의 농도 변화가 아주 적다

Pb: 제오라이트나 스멕타이트가 포함되지 않은 시료에서는 4ppm이하로 소량 감소하며 로몬타이트가 포함된 시료 7ppm 정도 감소한다. 스멕타이트가 포함된 시료는 약 15ppm 정도로 상당히 많이 감소하지만 클라이놉틸로라이트와 모테나이트가 포함된 시료는 1ppm 이하로 감소하는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결론

구룡포일대에서 산출되는 제오라이트와 벤토나이트 시료에 대한 중금속 흡착 특성은 시료에 포함된 광물의 조성, 중금속의 종류 등에 따라 현저한 차이를 나타낸다. 대부분의 시료에서 시료와 반응 후 중금속의 농도가 감소하지만 Cd의 경우 감소되는 양이 아주 적으며 Pb가 가장 많이 감소하는 경향을 보여준다. Pb의 경우 Pb만 포함된 용액과 중금속 혼합 용액의 경우 동일 시료일지라도 흡착되는 경향은 대체로 비슷하지만 절대값은 차이를 나타낸다. 이는 기기에 따른 분석상의 오차나 다른 금속이온들에 의한 간섭의 효과로 생각된다.

실험 결과에 의하면 용액내에 존재하는 Cu의 광물에 따른 흡착 정도는 로몬타이트>스멕타이트>클라이놉틸로라이트, 모테나이트이며, Zn은 클라이놉틸로라이트, 모테나이트+스멕타이트>로몬타이트이지만 대부분의 시료에서 흡착되는 양이 매우 적다.

모든 시료에서 Cd의 흡착능력은 아주 낮으며, Pb는 클라이놉틸로라이트, 모테나이트>스멕타이트>로몬타이트 이지만 클라이놉틸로라이트와 모테나이트가 포함된 시료는 용액내에 존재하는 Pb를 흡착하는 데 탁월한 효과를 나타낸다.

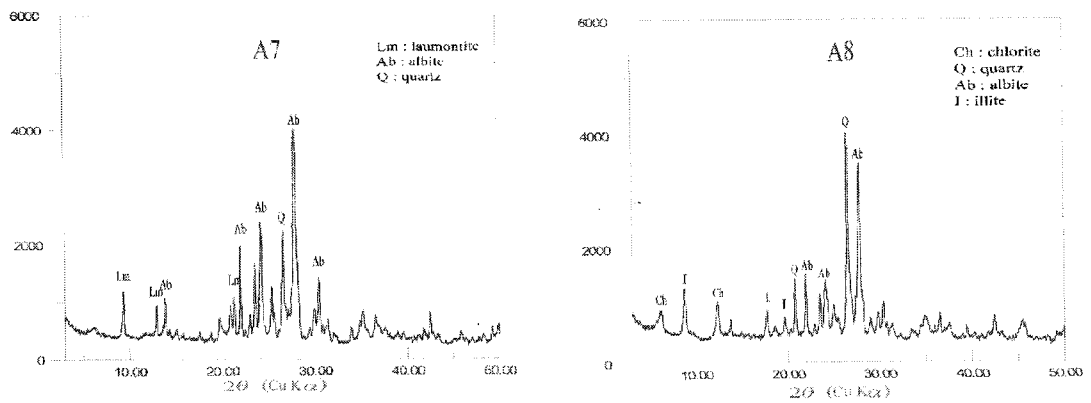
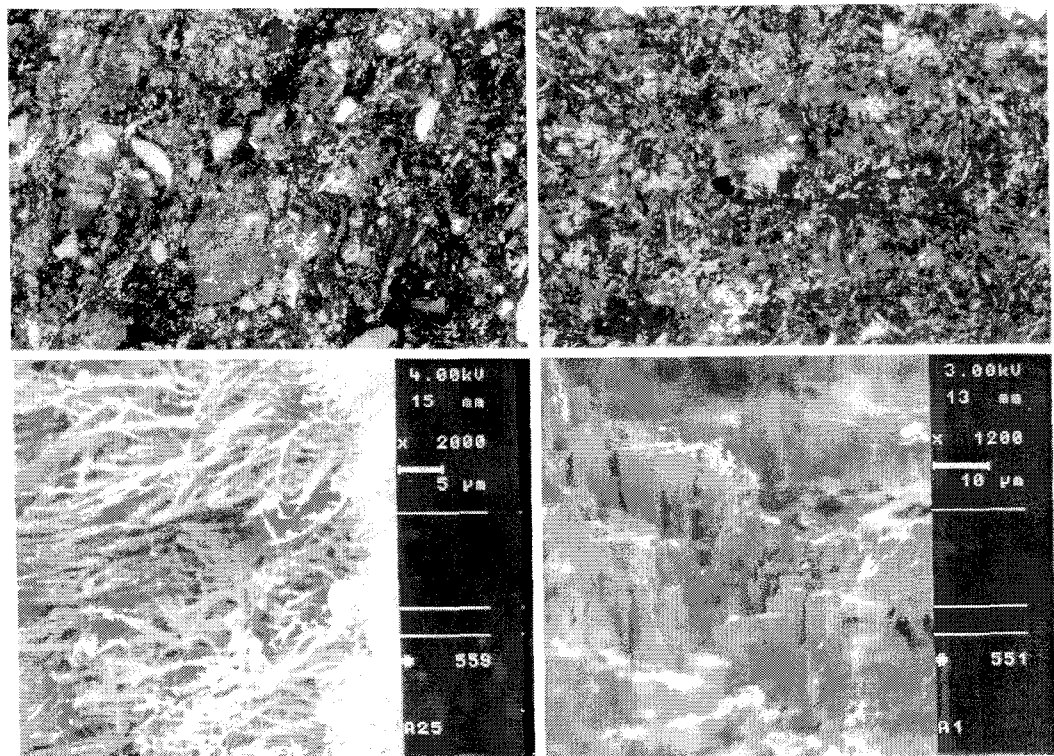


Fig. 1. Microscope, SEM and XRD patterns of zeolite and bentonite from Guryongpo area.