

# 國產 Zeolite 를 利用한 重金屬 廢水處理工程 研究

—Batch Test 를 中心으로—

Heavy Metal Wastewater Treatment (Batch Mode) by Domestic Zeolite

申 應 培\*  
Shin, Eung Bai

## Abstract

This study was aimed ultimately to develop an adsorption process treating heavy metal industrial wastewater by utilizing domestically abundant natural zeolite and the study was conducted in a series of investigations. Presented in this paper are the results of the preliminary batch mode test.

Factors affecting an adsorption process of heavy metals of aqueous waste stream by zeolite are numerous. Factors such as hydrogen ion concentration and temperature are taken into consideration in the investigation to evaluate adsorptive capacity. The mechanisms of adsorption may better be described by an evaluation of adsorption isotherm and of adsorption kinetics.

It is observed from the preliminary investigation that an optimum adsorption occurs at higher pH's than 4. It is further demonstrated that  $Cd^{+2}$  adsorption by zeolite follows the BET model better than the Freundlich and the Langmuir model and that the reaction time of at least 10 minutes is required. It is interesting to note that higher adsorptive capacity was found at higher temperature, suggesting that the adsorption is not only due to simple physisorption but also due to chemisorption.

## 要 旨

本 研究은 國產天然 제오라이트를 이용한 重金屬 産業廢水 處理工程을 開發할 目的으로 遂行 되었으며 본 논문에서는 1차적으로 알카리 처리된 제오라이트를 이용하여 Batch Test를 통한 基礎實驗 結果를 수록하였다.

제오라이트에 의한 중금속 吸着공정에 미치는 pH의 影響, 흡착 Isotherm Model 결정, 흡착속도 및 溫度의 影響을 중점적으로 評價分析하였으며 그 결과 最適 pH는 4~5이상, 카드미움 흡착은 BET Model이 적합하며, 反應時間은 최소 10분 이상이 소요됨을 알았으며 또한 온도가 증가하면 비례하여 吸着能도 증가하므로써 단순한 物理吸着만이 아닌 化學吸着도 병행하여 일어나고 있다고 판단된다.

본 연구 결과로 판단컨대, 국산 천연 제오라이트를 이용한 중금속 폐수처리는 그 전망이 밝으며 앞으로 Column Test를 통하여 合成폐수는 물론 실제폐수의 處理度를 실험하므로써 처리공정설계 조건을 도출할 수 없으며 이와 같은 공정의 개발로서 우리나라의 중금속 폐수처리에 획기적인 공헌이 기대된다.

\* 正會員 · 韓國科學技術院 責任研究員 環境工學研究室長

## I. 序 論

Zeolite란 鑛物學的으로 “沸石群”에 속하는 알루미늄 규산염의 광물로서 구조 일반식이  $M_xD_y[Al_{p+q}Si_rO_{2p+4q+2r}] \cdot SH_2O^*1$ 로 표시되는 일련의 광물질을 말하며<sup>(1)</sup>, 이들 성분중 알칼리 또는 알칼리토류 금속의 陽이온은 비교적 용이하게 이온 교환하는 특성을 가지고 있으며<sup>(2,3)</sup>, 또한 상기 일반식에 나타나 있는 성분중 陰이온 성분의 縮合에 의하여 형성된 특이한 孔洞 구조는 분자체(molecular sieve)의 특성을 나타낸다<sup>(4)</sup>. 이런 특성을 이용하여 天然 Zeolite를 硬水의 軟化劑, 土地改良劑, 乾燥劑, 공기중 산소분리용 또는 유리합성용 觸媒로 사용하는 등 광범위하게 그 용도가 개발되어 오고 있으나<sup>(5)</sup> 이들 천연 Zeolite는 交換容量이 적고, 중성 부근 이외에서는 그 안정성이 부족하여 물처리 용도면에서 이온交換樹脂로 대체되었다. 그러나 최근에 와서 Zeolite 같은 無機質 이온 交換體는 高溫, 強放射能에 安定하며, 이온의 選擇吸着力이 크고 염가일 뿐만 아니라 적정한 처리로서 교환용량을 증가시킬 수 있으므로 이를 다시 廢水處理用으로 사용하기 위한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다<sup>(6)</sup>.

천연 Zeolite의 重金屬 이온 흡착효과는 DeGroot 등이 라인강의 저질(benthic sediment)연구<sup>(6,7)</sup>에서 강하구 저질중의 水銀含量이 基準線보다 현저히 낮은 것이 저질에 함유된 Zeolite 때문임을 밝혀내므로서 시작되었으며 이를 효시로 중금속 이온처리에 Zeolite를 이용하려는 방안이 고려되기 시작하였다.

Barrer는<sup>(8)</sup> mordenite계 Zeolite의 합성에 최초로 성공하여 천연 Zeolite의 교환용량을 획기적으로 증가시키므로서 이온교환제로서의 Zeolite 이용에 관한 연구가 계속되어 왔다.

본 논문은 국내에 풍부하게 매장되어 있는 量質의 Zeolite를 이용한 重金屬 産業廢水處理工程開發의 1단계 연구로서 초기 연구단계<sup>(9)</sup>에서 합성한 Zeolite에 의한 중금속 폐수처리 공정의 基礎資料 및 最適處理條件 등에 관한 연구 결과이다.

## II. 實驗方法

### 1. pH가 處理效率에 미치는 影響

폐수의 pH는 Zeolite의 吸着能에 커다란 영향을 미치게 되므로<sup>(3)</sup> 적정처리조건 규명을 위하여 각 중금속 시료용액을 표 1과 같이 조제한 후 (1+1)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가해서 pH를 1~6으로 조절한다. 다음 합성 Zeolite\*2를 가하고 24 시간동안 攪拌하여 흡착을 완료시킨 후 흡착 전후의 중금속이온을 定量하므로써 각 pH별 흡착능을 검토하였다.

표 1. pH의 영향실험 내용

중금속	시 약	농도 (ppm)	용액량 (ml)	Zeolite 량 (g)	분 석 법
Cd	Cd Metal	4,000	100	5.0	Dithizone법 (9)
Hg	HgCl <sub>2</sub>	1,000	100	1.0	Dithizone법 (9)
Cr(Ⅲ)	Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100	100	1.0	Alka'ine Pyro-bromate (10)
Pb	Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,000	100	1.0	Dithizone법 (11)
Cu	CuSO <sub>4</sub>	4,000	100	5.0	Cuprethol법 (10)
Zn	ZnO	100	200	0.2	Dithizone법 (9)

### 2. 吸着速度

5개의 비커에 1,000 ppm Cd 용액 (pH4) 100 ml씩 취하고, 합성 Zeolite 1g씩을 가한 다음 교반 시간을 10분, 1시간, 3시간, 5시간 및 24시간으로 변화시켜 反應시켰다. 반응이 끝나면 여과에서 흡착전후의 Cd 량을 定量分析하여 교반시간 변화에 따른 흡착량의 변화를 비교측정하였다.

### 3. 吸着 Isotherm

Zeolite의 Cd<sup>+2</sup> 吸着機具를 검토하기 위하여 Cd 1.0 mM 濃度の 溶液 (pH 4)을 12개의 비커에 100ml씩 취하고, 여기에 合成 Zeolite를 각각 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180 및 200 mg을 가하고 7일동안 攪拌하여 吸着平衡에 이르게 한 후 平衡濃度(c) 및 單位吸着量(mg/mg)을 구하였다.

### 4. 吸着溫度

Zeolite에 의한 重金屬 除去工程에서 폐수의 온

\*1. M : 1가의 알칼리 금속, D : 2가의 알칼리 토류 금속을 나타냄.

\*2. Effective size=0.3mm, Uniformity coefficient=1.5(d<sub>60</sub>/d<sub>10</sub>)인 粒度分布를 가진 천연 Zeolite(진비중 1.787, Porosity 0.66)

도가 흡착에 미치는 영향을 검토하고자 1,000 ppm 농도의 Cd 용액 (pH 4) 100 ml에 합성 Zeolite 1g 씩을 가하고 온도를 30°C, 50°C, 70°C 및 90°C로 조절시킨 유욕 (oil bath) 상에서 30분간 교반한 후 여과해서 흡착전후의 Cd 양을 정량하여 반응 온도의 변화에 따른 흡착효과를 측정하였다.

### III. 結果 및 討議

#### 1. pH의 處理効率에 미치는 影響

각 중금속 시료용액의 pH 변화에 따른 합성 Zeolite의 吸着率<sup>\*)</sup>을 측정한 결과는 그림 1과 같다. 이 결과에 의하면 Cr(VI)을 제외한 전 중금속이 pH 4-5 이상일 때 흡착율이 100%에 달하였다. pH가 4 이하로 낮아지면 흡착율은 급격히 감소하고, pH가 1 부근에서는 흡착이 거의 이루어지지 않고 있다. 본 연구에서 사용한 알카리처리 Zeolite로서 최대의 폐수처리 효율을 달성하기 위한 폐수의 최적 pH는 Zn을 제외하고 4 이상이라 할 수 있다. Zn의 경우 pH가 5 이상에서 100%이며 pH 4일 때 97% 정도이다.

본 실험결과를 이미 보고된 研究事例<sup>(2)</sup>와 일치되며, Zeolite의 중금속 흡착현상을 일종의 陽이온 교환기구로 볼 때 폐수의 pH가 낮아지면, H<sup>+</sup>이온의 증가는 폐수중의 중금속 이온과의 이온교환 경합현상을 나타내 결국 중금속 이온의 흡착을 방해한다고 보고하고 있다. 폐수의 pH 조성시 사용된 NaOH로 인한 Na 양이온의 중금속 이온에 대한 흡착방해 기구를 검토하기 위하여 표 2와 같은 실험을 실시하였다. 표 2와 같

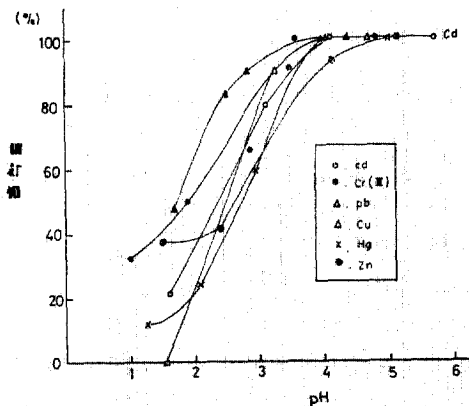


그림 1. 폐수의 pH 변화에 따른 중금속의 흡착능

이 준비한 각 試料溶液에 합성 Zeolite 1g 씩을 가해서 교반시킨 후 흡착능을 비교 측정하였다. 여기에서 시료 IV는 시료 III의 결과를 재확인하기 위한 것으로서 시료 III의 製造課程에서 3N-NaOH 용액을 가하면 沈澱物이 형성된다. 이 때 생성된 水酸化物이 濾過時 제거됨으로서 시료 III의 흡착능이 시료 I과 유사한 것이 아닌가를 재확인한 것이다. 표 2의 결과를 종합 고찰해 보면 만약 폐수의 pH가 낮아짐에 따라 증가한 H<sup>+</sup>이온의 폐수중 중금속 이온과의 이온 경합현상에 의해 흡착이 방해되었다면 시료 II에서 양이온 H<sup>+</sup>가 중금속 흡착을 방해하는 것만큼 시료 IV에 있어서도 Na<sup>+</sup>이온이 흡착을 같은 정도로 방해하여야 하겠으나 실제로는 시료 III는 기준 시료인 시료 I에 대해 0% 흡착을 나타내는 반면, 시료 IV는 기준 시료와 거의 동등한 흡착능을 보이고 있다. 이와 같은 사실로 미루어 보아 시료 III가 낮은 흡착능을 보이는 것은 중금속 용액중에 共存하고 있는 다른 陽이온의 방해효과에 기인되는 것이 아닌 다른 이유에 그 원인을 귀착시킬 수 있을 것이다.

표 2. 중금속 흡착시 다른 양이온의 영향에 관한 실험

시료	시료 내용	pH	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)	H <sup>+</sup> (mg/l)	흡착률 (%)
I	200ml of 1000ppm Cd	4.84	31.5	-	1.41 × 10 <sup>-2</sup>	3.52
II	시료 I ml + 1N-HCl	1.36	31.5	-	43.7	0.0
III	시료 III 200ml + 3.3ml 3N-NaOH	5.3	31.5	43.7	5 × 10 <sup>-2</sup>	3.65
IV	시료 I 200ml + 10ml 1N HCl + 3.3ml 3N NaOH	5.15	31.5	43.7	7 × 10 <sup>-2</sup>	3.65

또한 이 결과를 근거로 하여 pH가 낮은 酸性廢水를 처리하기에 적절한 pH로 조절하는 문제는 NaOH를 가함으로서 가능하며, 이때 본래의 합성 Zeolite의 흡착능에 미치는 영향은 없으며 시료 I과 시료 III의 결과로부터 오히려 중금속 침전물의 생성으로 흡착능의 增大가 기대된다.

\*3. 흡착율 : 최대흡착능의 해당 수치를 100%라할 때 각 pH에서의 흡착능의 비율임.

\*4: 시료 III의 재확인용 시료로서 시료 I 200 ml에 1N-HCl 10 ml와 3N-NaOH를 미리 혼합하여 가함.

## 2. 吸着 Isotherm

본 연구의 重金屬 吸着 Isotherm은 그림 2와 같으며 이 결과로 Freundlich Isotherm, Langmuir Isotherm 및 BET Isotherm에 관하여 평가하였으며 이들을 Isotherm을 그림 3, 4, 5, 6에서 보여주고 있다.

Zeolite에 의한 중금속 흡착은 Freundlich Model과 Langmuir Model로 說明될 수 없으며 BET Model에 의하여 완전히 설명됨을 알았다. 그림 3의 Freundlich Isotherm은  $\log(y/m)$ 와  $\log C$  사이에 1차 函數關係가 없음을 立證하고 있으며, 그림 4에서 명확하듯이  $m/y$ 와  $1/c$  사이에 비교적 직선關係를 나타내고 있는 것 같으나  $1/c$  값이 적을 때 즉, 平衡狀態에서의 농도가 높을 때(약 30 ppm 이상)는 직선으로부터 偏差가 크다. 그림 6에서 분명히 Zeolite에 의한 중금속 흡착기구는 BET Model에 잘 부합됨을 알 수 있으며, 이때  $k$  값은 231,  $M$ 은 0.144로 추정되었다. 여기서  $k$ 는 흡착질이 흡착제 표면에 수개층으로 흡착이 이루어질 때 1차 흡착층만 형성되어 있는 면적의, 흡착이 전혀 안되어 있는 상태의 면적과의 비를 2차 흡착층만의 면적의 1차 흡착층만의 면적에 대한 비로 나눈 값으로서  $0 \sim \infty$ 까지의 값을 갖는 상수이며,  $M$ 은 1차 흡착층의 흡착용량으로서 흡착제 표면에 흡착되어 있는 흡착질의 양을 흡착제 단위 중량당의 양으로 표시한 것이다<sup>(14)</sup>.

## 3. 吸着速度

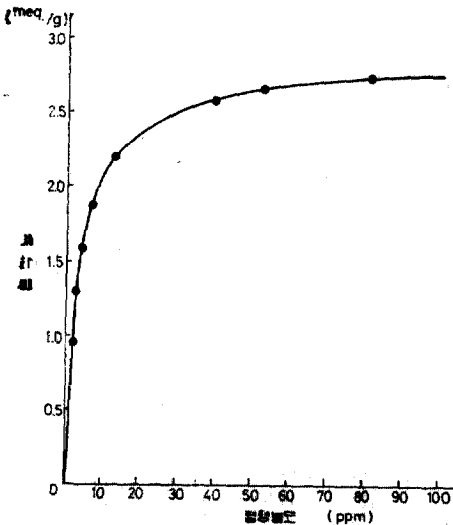


그림 2. 흡착 Isotherm(Cd)

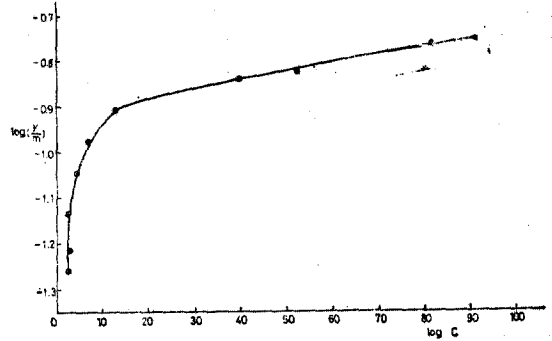


그림 3. Freundlich Isotherm의 상수결정을 위한 Graph

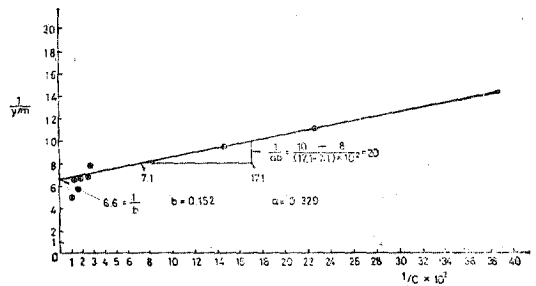


그림 4. Langmuir Isotherm의 상수결정을 위한 Graph

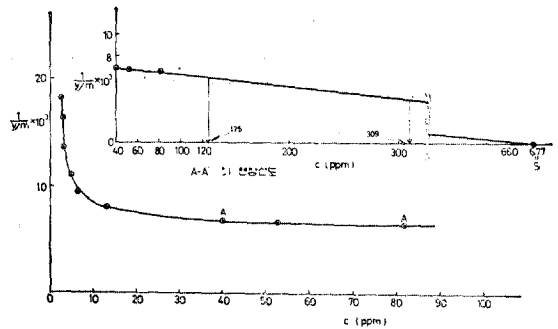


그림 5. BET Isotherm의 Saturation Conc. (S) 결정을 위한 Graph

합성 Zeolite에 의한 중금속 이온의 흡착속도에 관한 실험결과는 그림 7에 나타난 바와 같이 폐수에 Zeolite를 가한 후 10분까지 흡착량이 급격히 증가해서 흡착평형시 흡착량의 약 70%에 달하며, 이후 약 20시간동안 교반시킬 때까지는 서서히 흡착량이 증대되면서 결국 흡착평형에 달하게 됨을 알 수 있다. 이 결과로부터 실제폐수 처리공정설계시 흡착능이 남아 있는 Zeolite의 중

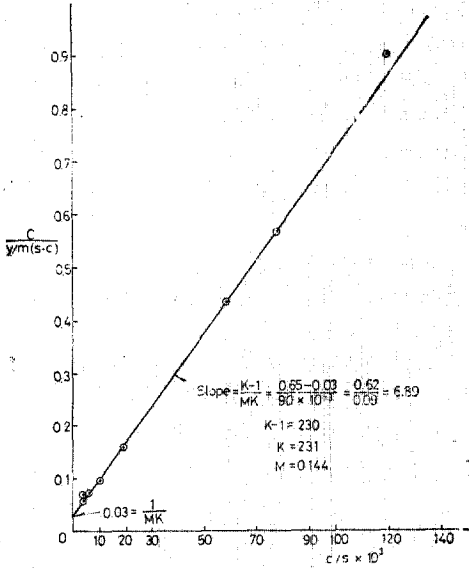


그림 6. BET Isotherm의 상수결정을 위한 Graph

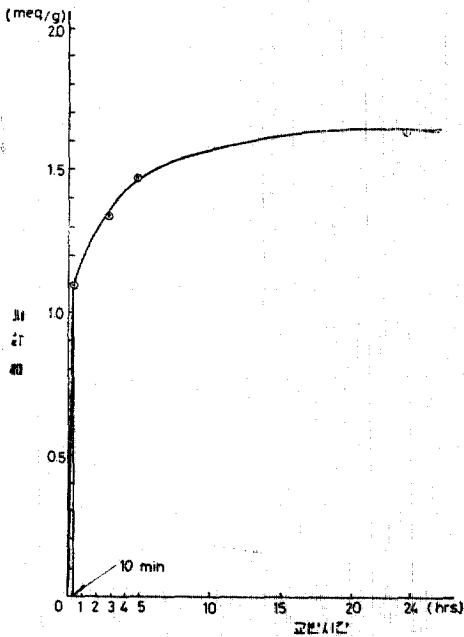


그림 7. Zeolite의 흡착속도(Cd)

금속 폐수와의 平均接觸時間을 최소한 10 분 이상 이 되도록 해야 될 것이다.

또한 본 실험결과를 근거로 본 연구의 거의 모든 Batch Test에서의 흡착실험은 여유를 고려하여 24 시간 교반을 행하여 흡착평형을 이루게 한

후 흡착능을 측정하였다.

### 5. 吸着溫度

反應溫度가 합성 Zeolite의 흡착효율에 미치는 영향에 대해서 검토한 실험결과는 그림 8에 나타내었다. 폐수의 온도 변화에 따른 Zeolite의 흡착효율은 온도가 증가함에 따라 흡착능도 증가하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 物理吸着인 경우, 온도가 증가하면 흡착능이 감소하는데<sup>(14)</sup> 반하여 위 실험결과는 이와 반대 현상을 나타내고 있는 바, 이는 합성 Zeolite에 의한 중금속 이온의 흡착은 물리흡착과 함께 일종의 이온교환에 의한 化學吸着이 병행되기 때문인 것으로 판단되며, 후자가 더욱 지배적이라고 추론할 수 있다.

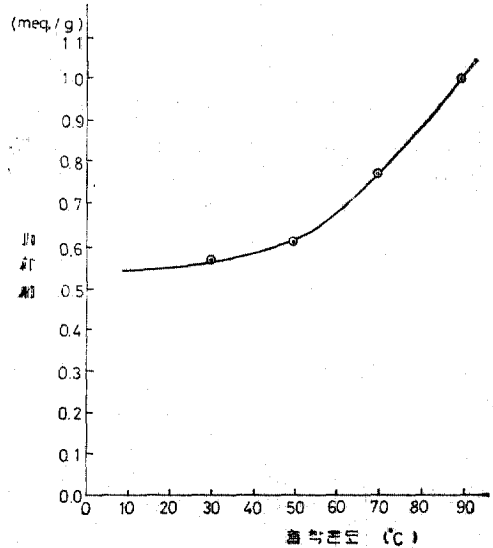


그림 8. Zeolite의 흡착온도와 흡착능(Cd)

### IV. 結 論

국산 Zeolite를 이용한 重金屬 廢水處理工程에 대한 본 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 합성 Zeolite를 폐수처리에 응용할 경우 흡착효과를 최대로 하기 위하여 가장 중요한 점은 폐수의 pH를 4~5 이상으로 유지해야 하며, 酸性 폐수의 pH를 높이는데 알카리로서 NaOH를 사용하여도 흡착능에 영향을 미치지 않는다.

2. 합성 Zeolite의 중금속 Cd 이온의 흡착 Isotherm은 BET 모델로서 잘 설명될 수 있다.

3. 중금속 이온의 흡착속도는 중금속 이온과

합성 Zeolite가 接觸을 개시한 후 10 분까지의 사이에 흡착량이 급격히 증가하며, 吸着平衡은 약 20 시간이상이 경과한 후에 도달된다.

4. 페수의 온도가 증가하면 吸着能도 증가한다. 따라서 중금속 이온의 흡착현상은 단순한 物理吸着만이 아니라 합성 Zeolite의  $\text{Na}^+$ 이온과 중금속 이온의 置換反應에 따른 化學結合이 관여되는 化學吸着도 병행되어 일어나고 있는 것으로 판단된다.

#### 參 考 文 獻

1. Rabo, J.A., "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph-171 (1976).
2. 植木ら, 和昭 47年 日本鑛業會 合同秋季大會分科 研究會資料, H-1.
3. 公害, Vol.10, No.3, 1975. 工業技術院公害資料 研究所, pp.120-126.
4. ゼオライト—基礎と應用, 原仲直, 高橋浩編
5. 工業化學雜誌, 第66卷, 第1號(1963), pp.22~32.
6. Degroot, A.J., et. al., "Constant & Behavior of

- Mercury as Compared with other Heavy Metals in Sediments from the River Rhine and Ems", *Geologieer Mijnho* 50, 393 (1971)
7. Andersen, A., "Mercury in Soil", *Grundfoerbathering (Swed.)*, 20, 951, Dept. of State Transl. Bureau No. 5433 (1970)
8. Barrer, R.M., "Synthesis and Reactions of Mor-denite", *J. Chem. Soc., Aug.-Dec.*, 2158-2163 1948.
9. 신용배, 미발표자료
10. "Standard Methods for the Water and Wastewater", 14th ed. (1976)
11. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 12th ed. (1965).
12. 보건사회부, "공해 공정시험법"
13. Fair, Geyer and Okun, "Water and Wastewater Engineering", Vol.2, (1968)
14. Gregg, S.J. & Sing, S.w., "Adsorption area and Porosity", Academic Press (1967)

(接受 : 1982. 2. 23)