

天然 Zeolite에 의한 Cadmium의 吸着

金 英 瓊 · 李 楨 載 · 崔 炆

(1986. 11. 24 접수)

Cadmium Adsorption by Natural Zeolite

Young-Kyung Kim, Jyung-Jae Lee, Jyung Choi

Abstract

An adsorption and desorption experiment was conducted to utilize natural zeolite as cadmium adsorbent in wastewater.

Adsorption of cadmium by natural zeolite was conformed to Freundlich's adsorption equation and natural zeolite was found to be effective adsorbent.

The higher the cadmium concentration of solution, the more the adsorption amount of cadmium was and the adsorption was in the order of Ca- < Nontreated- < H- \leq Al- < Na-zeolite.

Ion selectivity of natural zeolite in mixed solution increased in the order of Cd < Zn < Cu and the most effective pH range to remove cadmium was 5~6.

The higher the salt concentration of solution was, the more the desorption amount of cadmium was and the desorption was in the order of NaCl < CaCl₂ < AlCl₃ < HCl.

緒 論

重金屬類中에서 cadmium은 1961年 日本 神通川 流域에서 "Itai Itai病"이 發生하면서 큰 社會的 問題가 야기되어⁽¹⁾ 日本政府는 1968年, 이病을 公害病으로 指定하였고,⁽²⁾ 우리나라에서도 1978年에 環境保全法 施行規則을 公布하여 cadmium을 特定有害物質로 規定함과 同時에 水質中 法的 許用濃度を 0.01ppm 以下로 制限하는 環境基準을 設定하였다.⁽³⁾

Cadmium은 주로 電氣鍍金工場, 顔料工場, 合金工場 및 鑛山等으로부터 排出되어⁽⁴⁾ 水質 및 土壤을 汚染시키며 food chain을 통하여 사람이 攝取할 경우 骨軟化症⁽⁵⁾, 高血壓⁽⁶⁾ 및 慢性氣管支炎⁽⁷⁾ 등을 誘發하므

로 cadmium의 水質 및 土壤汚染에 관한 研究⁽⁸⁾와 더불어 重金屬廢水 處理方法⁽⁹⁾들이 活發히 研究되어 왔다.

現在에 廢水中의 重金屬 處理에는 活性炭, 活性 alumina, silica gel, bentonite 및 合成 zeolite 等の 吸着劑가 널리 利用되고 있다.⁽⁹⁾ 우리나라의 迎日灣 附近에서 比較的 많은 zeolite 埋藏量이 確認⁽¹⁰⁾됨에 따라 高價의 合成 zeolite나 다른 吸着劑 대신 低價의 天然 zeolite의 利用에 관심이 集中되었다.

따라서 本稿에서는 廢水中 cadmium의 吸着劑로서 天然 zeolite의 利用可能性을 研究하기 위하여 kaolinite를 對照區로 하여 天然 zeolite에 의한 cadmium의 吸脫着現象을 取扱하였다.

慶北大學校 農大 農化學科 (Dept. of Agri. Chem., Coll. of Agri., Kyungpook National Univ., Daegu, Korea)

Table 1. The physico-chemical properties of clay minerals.

Sample	pH (1:5)	C.E.C (me/100g)	S.A.* (m ² /g)	C.D.** (me/m ²)	Exchangeable cation (me/100g)			
					Na	Ca	Mg	K
Zeolite	8.2	120	213	5.6×10^{-1}	74.8	28.1	9.5	10.0
Kaolinite	6.7	11	72	1.6×10^{-1}	6.3	8.4	1.3	0.7

* : Surface Area
 ** : Charge Density

材料 및 方法

1. 材料

供試 zeolite는 慶北 迎日郡에서, kaolinite는 慶南 山靑郡에서 採取하였으며 이들의 理化學性은 Table 1과 같았다.

2. 粘土試料의 調製

原鑛을 磨碎한 後 그 粉末을 蒸溜水에 分散시켜 懸濁液을 만들고 靜置 8時間 後에 syphon으로 10cm 길이까지의 上澄液을 모았다. 單一 ion으로 飽和된 粘土를 얻기 위해서 有機物 分解 및 脫鐵處理를 한 後 N-HCl, NaCl, CaCl₂ 및 AlCl₃로 各 陽 Ion들을 飽和시켰다. 과잉의 鹽을 除去하기 위하여 Cl⁻이 檢出되지 않을때까지 洗滌한 後 風乾하여 試料瓶에 넣고 室溫에 保存하면서 試料로 使用하였다.⁽¹¹⁾

3. 吸着 및 脫着實驗

試料를 250mg 精秤하여 各 濃度의 重金屬 溶液 50 ml와 混合하고 0.05N-HCl 또는 0.1N-NaOH 溶液으로 pH를 調節한 다음 往復振盪機(80회/min.)로 1時間 振盪시켜 얻은 懸濁液을 遠心分離하였다. pH를 測定한 後 上澄液中の 重金屬을 Atomic Absorption Spectrophotometer(Perkin Elmer 303)로 測定하여 添加濃度와의 差를 吸着量으로 하였다.

脫着實驗은 Cd-zeolite에 各 濃度의 HCl, NaCl, CaCl₂ 및 AlCl₃ 溶液을 添加한 後 吸着實驗과 같은 方法으로 하여 脫着되어 나오는 cadmium 量을 測定하였다.

結果 및 考察

反應時間은 吸脫着量에 크게 影響을 주는 경우가 많기 때문에⁽¹¹⁾ 反應平衡時間을 測定한 結果 zeolite에서는 10分 以內, kaolinite에서는 30分 程度에서 反應平

衡에 到達하였다. 따라서 本 研究 전반에 걸쳐 振盪時間을 1時間으로 하여 吸着 및 脫着實驗을 行하였다.

1. 吸着等溫曲線

試料 250mg에 各 濃度別로 cadmium 溶液 50ml를 添加하여 吸着等溫線을 求한 結果는 Fig. 1과 같았다.

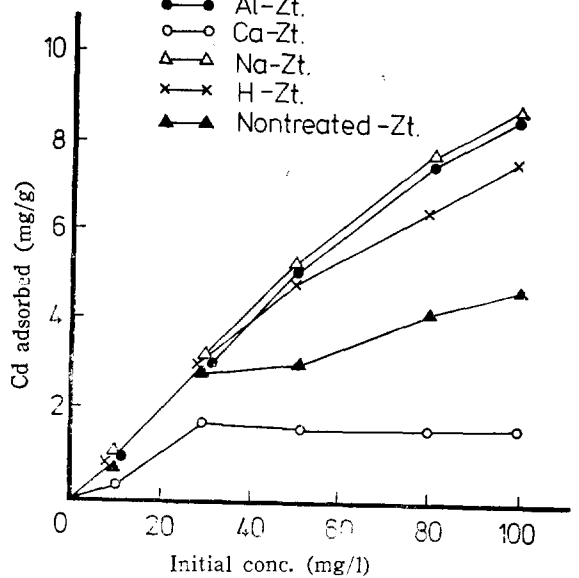


Fig. 1a. Isothermal curves of Cd adsorption on monocationic-Zeolite.

添加濃度가 增加함에 따라 Cd의 吸着量은 增加하는 傾向을 보였으며 zeolite가 kaolinite보다 많은 量의 Cd를 吸着하였다. Table 1에서 보는 바와같이 zeolite는 kaolinite 보다 더 큰 表面積과 荷電量을 保有하고 있으므로 zeolite의 吸着量이 많았다고 생각된다. 粘土鑛物에 의한 重金屬의 吸着은 表面의 性質, 特히 表面積 및 CEC가 클수록 많은 量의 重金屬을 吸着한다고 한 Shuman의 結果⁽¹²⁾와 一致한다.

添加濃度를 달리 했을때 kaolinite의 飽和 陽 ion 別 Cd 吸着量은 H-≤Al-≤Ca-≤Na- < 無處理-kaolinite의 順으로 增加하였다. 이는 Miragaya들⁽¹³⁾의 montmorillonite에 대한 Cd 吸着實驗에서 Cd의 吸着量은

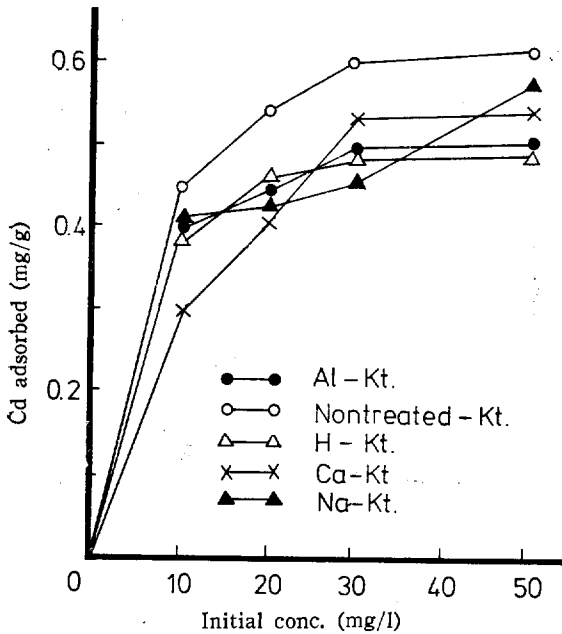


Fig. 1b. Isothermal curves of Cd adsorption on monocationic-Kaolinite.

Na->K->Ca->Al-montmorillonite의 順으로 減少했다는 結果와 같은 傾向을 보였다.

Zeolite에 의한 Cd의 吸着量은 Ca-< 無處理-<H-<Al-<Na-zeolite의 順으로 增加하였다. McBride⁽¹⁵⁾는 다른 2價 ion의 存在下에서는 重金屬의 吸着이 減少한다고 報告하였으며 다른 ion으로 飽和된 zeolite에 비하여 Ca-zeolite의 Cd吸着量의 低下는 荷電量이 큰 zeolite의 構造의 特性에 따른 2價 ion 間의 競爭作用의 結果와 一致한다.

Cd溶液의 平衡濃度와 吸着量과의 關係를 Freundlich式에 適用시켜본 結果 Table 2와 같았다.

Table 2. Linear regressional analysis of the amount of Cd adsorption by Freundlich equation.

Sample	Regression Equation	r
Na-Zeolite	$Y=0.4755X+0.4247$	0.9084*
Ca-Zeolite	$Y=1.1850X+0.6690$	0.8540
Al-Zeolite	$Y=0.5340X+0.3160$	0.9260*
H-Zeolite	$Y=0.5358X+0.8097$	0.7210
Non-treat Zt.	$Y=0.5401X+0.5410$	0.8620

$Y=\log x/m, X=\log C$

* Significant at 5% level

Freundlich式은 $x/m=KC^{\frac{1}{n}}$ 로서, 이것을 直線式으로 表現하면 $\log x/m=\log K+\frac{1}{n}\log C$ 가 된다. (x/m : 吸着된 重金屬의 量(mg/g), C : 吸着平衡濃度(mg/l),

$K, \frac{1}{n}$: Freundlich 吸着常數). 一般으로 吸着等溫曲線의 Freundlich 常數 $\frac{1}{n}$ 이 0.1~0.5일 경우에 zeolite에 의한 重金屬의 吸着은 效果의이며 2以上일 경우에는 吸着이 어렵다.⁽¹⁵⁾ 이로 미루어 볼때 Table 2에서 $\frac{1}{n}$ 의 값이 0.4~1.1이므로 zeolite는 重金屬을 效果의으로 吸着하는 物質이라 判斷된다.

2. 重金屬 Ion의 競爭吸着

溶液內에서 다른 ion들이 共存할 경우 ion 相互間에 일어나는 競爭吸着을 調査하기 위하여 Zn, Cu, Cd 각 20ppm 적을 包含하는 溶液 50ml를 試料에 添加하여 各 ion間의 吸着量을 調査한 結果는 Fig. 2와 같았다.

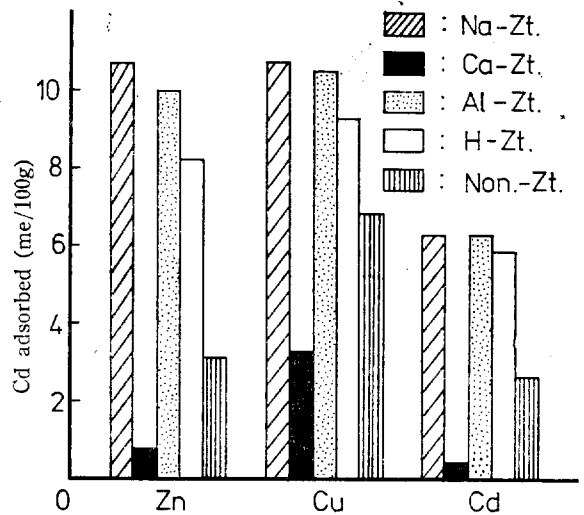


Fig. 2a. Competitive adsorption of heavy metals by Zeolite in mixed solution.

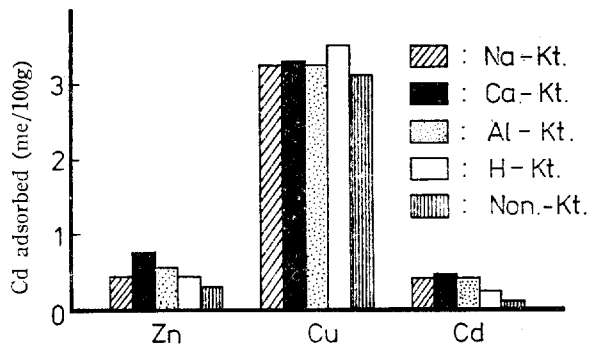


Fig. 2b. Competitive adsorption of heavy metals by Kaolinite in mixed solution.

混合溶液內에서 粘土鑛物에 의한 重金屬 ion의 選擇性은 $Cd < Zn < Cu$ 의 順으로서, 이는 Cu가 Zn 및 Cd의 吸着을 阻害하며 또 Cu와 Zn은 Cd의 吸着을 阻害

한다고 한 Kuo들⁽¹⁴⁾의 결과와 일치한다.

3. pH가 吸着에 미치는 影響

HCl과 NaOH溶液을 添加하여 溶液의 pH를 一定한 間격으로 調節하고 Cd 吸着量을 調査한 結果는 Fig. 3과 같았다.

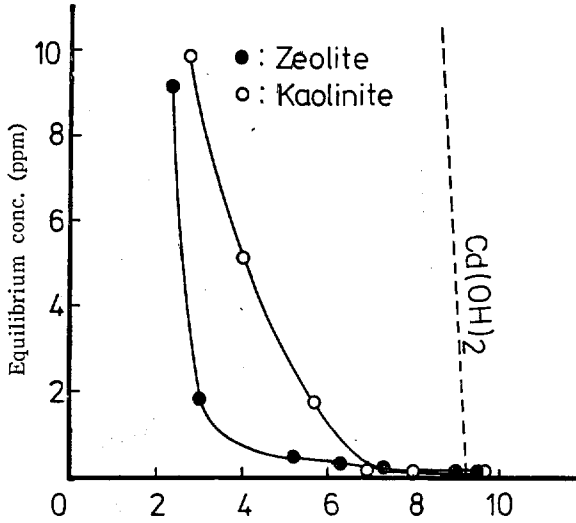


Fig. 3. Effect of pH on the adsorption of cadmium on Nontreated sample. Dashed line shows solubility diagram for Cd(OH)₂.

pH가 增加할수록 吸着量은 增加하는 傾向을 보였다. 높은 pH에서보다 낮은 pH에서 Cd의 吸着量이 적어지는 것은 pH가 낮아짐에 따라 溶液中的 H⁺濃도가 점차 增加하게 되어 H⁺와 Cd²⁺가 zeolite의 表面에 대하여 相互競爭作用을 일으키기 때문으로 思料된다. pH 7以上에서 吸着量은 急增하였으며, Cd(OH)₂의 溶解度積⁽¹⁷⁾을 고려해볼 때 pH 9.2 以上에서는 純粹吸着이라기보다 沈澱에 의한 것으로 判斷된다.

4. 脫着

吸着劑로 使用되어진 zeolite와 吸着된 Cd의 再生 및 汚染된 物質에서 Cd를 除去하기 위한 한 方法으로 Cd를 飽和시킨 zeolite에 各 濃度別 HCl, NaCl, CaCl₂ 및 AlCl₃ 溶液을 添加하여 그 脫着量을 調査한 結果는 Fig. 4와 같았다.

4種의 鹽溶液에 의한 Cd의 脫着量은 NaCl < CaCl₂ < AlCl₃ < HCl의 順으로 Sullivan⁽¹⁸⁾이 報告한 陽 ion의 離液順位와 一致하였다.

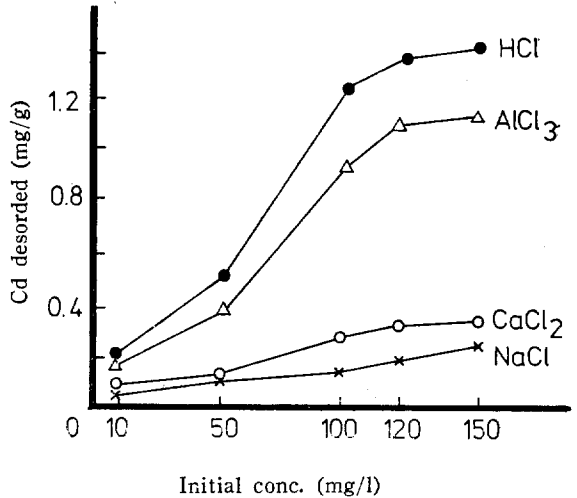


Fig. 4. Desorption curves of Cd by Chloride solution on Cd-Zeolite.

要 約

廢水中 cadmium의 除去를 위한 目的으로 天然 zeolite의 利用可能性을 調査한 結果는 다음과 같았다.

Freundlich 吸着常數 $\frac{1}{n}$ 값이 0.4~1.1인 것으로 보아 天然 zeolite는 效果的인 吸着劑였다.

溶液中 cadmium의 濃도가 增加할수록 吸着量은 增加하였으며 飽和된 各 陽 ion의 種類別 吸着量은 Ca < 無處理 < H < Al < Na-zeolite의 順이었다. 또 天然 zeolite에 의한 cadmium의 吸着反應은 溶液中에 共存하는 Cu와 Zn에 의하여 阻害되었으며, pH 5~6의 범위에서 吸着除去率이 가장 좋았다.

吸着된 cadmium을 4種의 鹽溶液으로 脫着시키면 結果, 濃도가 높을수록 많은 양의 cadmium이 脫着되었으며, 各 鹽溶液의 cadmium 脫着程度는 NaCl < CaCl₂ < AlCl₃ < HCl의 順이었다.

參 考 文 獻

1. 古岡金市(1970) : 公害의 科學, 伊タイイタイ病의 研究, 米子たら畫房, p. 1.
2. 淺見輝男(1971) : 日本의 科學者, 6, 35.
3. 産業公害研究所(1983) : 環境關係法規, 産業公害研究所, 서울, p. 1~3.
4. Marshall Sittig (1974) : Pollution detection and monitoring handbook, Noyes Data Corp., U.S.

- A., p. 113~119.
5. 小林純(1969) : イタイイタイ病の原因の追究, I, II, III カドミウムをめぐる産物, 地球化學科學, **39**, 424.
 6. Schroeder, H.A. (1965) : Cadmium as a factor in hypertension. *J. Chronic Dis.*, **18**, 647.
 7. Lewis, G.P., H. Lyle and S. Miller (1969) : Association between elevated hepatic water soluble protein bond cadmium levels and chronic bronchitis and emphysema, *Lancet*, **11**, 13 30.
 8. 李楨載, 崔炅(1986) : 琴湖江 流域의 水質, 土壤 및 作物體中の 重金屬(Zn, Cu, Cd, Pb) 含量調査 韓國環境農學會誌, **5**(1), 24.
 9. 金東玟, 金秀生(1980) : 廢水處理, 産業公害研究所 서울, p. 59.
 10. 張南日, 崔炅, 張淳德(1978) : 韓國産 天然沸石의 開發에 關한 研究(I), 農村과 科學, **1**, 47.
 11. 崔炅(1982) : 土壤改良劑인 Zeolite에 의한 磷의 吸着, 韓國農化學會誌, **25**(2), 99.
 12. Shuman, L.M. (1977) : Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 703.
 13. Miragaya, J.G. and A.L. Page(1977) : Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amount of cadmium by montmorillonite, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 718.
 14. McBride, M.B.(1976) : Exchange and hydration properties Cu²⁺ on mixed-ion Na-Cu²⁺ smectites, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**, 452.
 15. 河添邦太郎(1957) : 吸着, 新化學講座, p. 1~36.
 16. Kuo, S. and A.S. Baker (1980) : Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 969.
 17. Sillen, L.G. and Martell, A.E.(1964) : Stability constant of metal-ion complexes. Section I: Inorganic ligands, Chemical Society, London, p. 61~63.
 18. Sullivan, P.J. (1977) : The principle of hard and soft acids and bases as applied to exchangeable cation selectivity in soils, *Soil Sci.*, **124**, 117.