

Ionic Strength 및 共存 陰Ion이 Zeolite에 依한 重金屬의 吸着에 미치는 影響

李楨載* · 朴炳允* · 崔炅*

Effects of Ionic strength and Anion species on Heavy Metal Adsorption by Zeolite

Jyung-Jae Lee*, Byoung-Yoon Park* and Jyung Choi*

Abstract

It is important to assess the effects of ionic strength and type of anions when studying the adsorption of heavy metals on zeolite because the background salt may complex with heavy metals and compete for adsorption sites.

This experiment was carried out to determine the effect of ionic strength and anion species(Cl^- , SO_4^{2-} and ClO_4^-) on heavy metal adsorption. Heavy metal adsorption by zeolite from solutions in the range of 10 to 50ppm was studied in the presence of NaCl , Na_2SO_4 and NaClO_4 , with different concentrations. The ionic strength ranged from 0.01 to 1.00.

Adsorption of heavy metal cations could be described by the Freundlich isotherm equation.

Increasing the ionic strength of equilibrium solutions, the amounts of heavy metal adsorbed on the zeolite surfaces decreased in all three of the anion systems.

This fact could be attributed to the competition of background salt cation and the decrease in initial activity of heavy metal cations.

In the presence of Cl^- anion, less adsorption resulted than in the presence of SO_4^{2-} or ClO_4^- anions of the same ionic strength, indicating the presence of uncharged and negatively charged complexes of heavy metal with Cl^- ligands.

緒 論

土壤에 依한 重金屬의 吸着反應에는 粘土鑛物⁽¹⁾, 有機物⁽²⁾, 置換性 陽Ion⁽³⁾ 및 無定形 酸化物⁽⁴⁾과 같은 土壤自體의 理化學的인 特性뿐만 아니라 pH⁽⁵⁾, 競爭陽Ion⁽⁶⁾, Ionic strength 및 Ligand⁽⁷⁾와 같이 添加되는 重金屬 溶液의 化學的인 組成⁽⁸⁾도 影響을 미치는 것으로 알려져 있다.

이들 環境因子들 중에서 Ionic strength와 各種 有無機 Ligand들은 溶液內 重金屬 Ion과 反應하여 Complex를 形成하고 吸着部位에서 相互競爭作用을 誘發하여^(7,9) 土壤中 重金屬의 移動性에 影響을 미치게 되므로⁽¹⁰⁾ 여러 研究者들은 一定한 Ionic strength와 Background electrolyte의 陰Ion種을 택하여 研究하였다.

Background electrolyte로 Shuman⁽¹¹⁾은 土壤에 依한 Zn의 吸着實驗에서 0.01M NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 를, An-

* 慶北大學校 農大 農化學科 (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyungpook National University,

derson들은⁽¹²⁾ Mn산화物에 의한 Ag의 吸着實驗에서 0.08M NaClO₄를, Kuo들은⁽¹³⁾ 鐵산화物에 의한 Cd의 吸着實驗에서 0.1M NaNO₃를 使用하였다. 溶液中에서 EDTA와 같은 有機Ligand처럼 陰Ion 역시 無機Ligand로 作用하여 重金屬 Ion과 Complex를 形成하고 吸着反應에 影響을 미친다. Benjamin들은⁽¹⁴⁾ Cl⁻ 및 SO₄²⁻와 같은 無機Ligand는 酸化物에 의한 Cd의 吸着에 影響을 미치며 Lindsay는⁽¹⁵⁾ 溶液內에서 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻이 Zn과 反應하여 여러 形態의 Complex를 形成한다고 報告하였다. Egozy는⁽¹⁶⁾ Cl⁻이 Cd와 Complex를 形成하기 때문에 Cd의 吸着量이 減少하였다고 報告하였다.

이와같이 Ionic strength 및 陰Ion도 土壤에 의한 重金屬의 吸着에 미치는 다른 因子 못지 않게 重要な 役割을 하고 있으나 이에 대한 研究報文은 거의 없는 實情이다. 따라서 本人들은 廢水中의 重金屬 吸着劑로 利用 可能性이 높은 天然Zeolite에 의한 重金屬의 吸着에 미치는 Ionic strength 및 陰Ion의 影響을 調査하였다.

試料의 pH, CEC, 置換性 陽Ion 및 粘土의 完全分析은 土壤學 實驗에⁽¹⁷⁾ 準하였으며 比表面積은 EGME法⁽¹⁸⁾으로 行하였다. 또 表面荷電密度는 比表面積과 CEC로부터 算出하였다. X-線 回折分析은 Rigaku Co. XRD D/MAX-III B X-ray Diffractometer를 使用하여 粉末法⁽¹⁹⁾으로 測定하였으며 이때의 測定條件은 Cu-Target와 Ni-Filter를 使用하여 Voltage 30KV, Current 10mA, Scanning speed 4°/min.로 하였다.

吸着實驗은 Ionic strength를 0.01M~1.0M까지 5段階로 하여 陰Ion을 Cl⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻의 3種類로 調節한 溶液中에서 Zeolite 250mg에 10ppm~50ppm의 重金屬 溶液 50ml씩을 各各 添加하여 60分동안 往復振盪機(80times/min.)에서 反應시켰다. 이를 10,000rpm에서 10分동안 遠心分離하여 上澄液 中の Cd, Cu, Zn의 濃度を 原子吸光分光分析機(Perkin Elmer 2380 Atomic Absorption Spectrophotometer)로 定量하여 添加濃度와의 差를 吸着量으로 하였다.

材料 및 方法

結果 및 考察

1. 供試材料

供試 Zeolite는 韓國조라이트(株)로부터 分讓받아 風乾 後 粉碎하여 0.1mm 체를 通過한 것을 試料로 使用하였다.

2. 實驗方法

供試 Zeolite의 理化學的 特性和 X-線 回折分析 結果는 各各 Table 1 및 Fig.1과 같았다.

Zeolite의 特徵을 뚜렷이 나타내는 回折線은 9.08, 3.99, 3.93, 3.44, 3.18, 2.98Å이며 그 以外에 強度가 조금 약한 回折線들이 나타난다. 이들을 Zeolite 標準品の X-線 回折表⁽²⁰⁾와 比較해 보면 Clinoptilolite가 주된 鑛物

Table 1. The physico-chemical properties and chemical composition of zeolite

pH (1 : 5)	OM ¹⁾ (%)	CEC ²⁾ (me/100g)	SA ³⁾ (m ² /g)	CD ⁴⁾ (me/m ²)	Exchangable cation			
					K	Na	Ca	Mg
					_____ (me/100g) _____			
5.4	0.15	119.2	230.4	5.17 × 10 ⁻³	26.17	24.45	31.85	11.98

1) Organic matter 2) Cation exchange capacity 3) Specific surface area 4) Charge density

Unit : %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
66.35	11.23	1.88	3.34	1.32	2.75	2.52
MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Ignition loss	Total	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ *	
0.06	0.03	0.61	10.28	100.37	10.04	

* $\frac{SiO_2\%}{Al_2O_3\%} \times \frac{102}{60}$

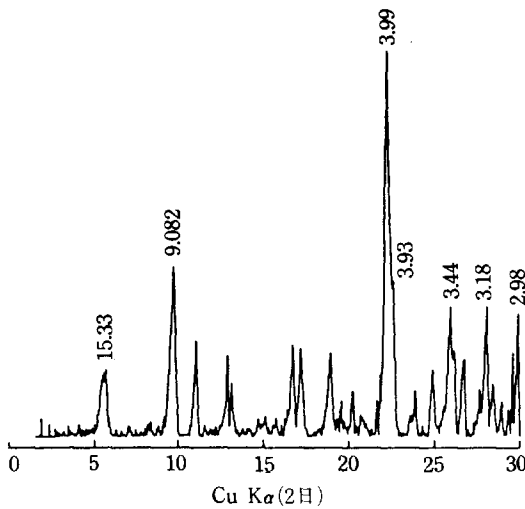


Fig. 1. X-ray diffractogram of zeolite

이며 Smectite도少量含有된 것으로判斷된다. Mump-ton⁽²⁰⁾은 凝灰岩質 Zeolite가 熱과 壓力으로 變化를 받으면 Smectite가 少量 共存할 수 있다고 報告하였다.

吸着實驗에 있어서 反應時間은 吸着量에 크게 影響을 주는 경우가 많기 때문에 豫備實驗에서 反應平衡時間을 測定한 結果 Cd, Cu, Zn 모두 反應 45分 以後에는 吸着平衡에 到達함을 알 수 있었다. 따라서 本 研究에서는 實驗上의 便宜를 勘案하여 反應時間은 60分으로 하였다.

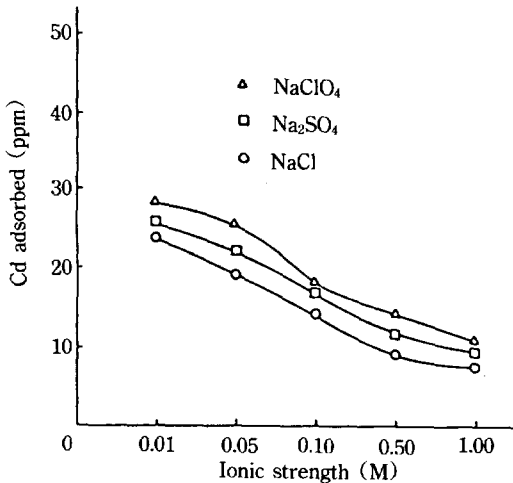


Fig. 2. Effect of ionic strength and anion on cadmium adsorption by zeolite.

Zeolite 250mg에 50ppm의 重金屬 溶液 50ml씩을 各各 添加하여 Ionic strength를 支配하는 Background salt의 陰Ion 種類를 各各 달리 했을 때 Ionic strength 增加에 따른 Cd, Cu 및 Zn의 吸着量을 調査한 結果는 Fig.2,3,4와 같았다.

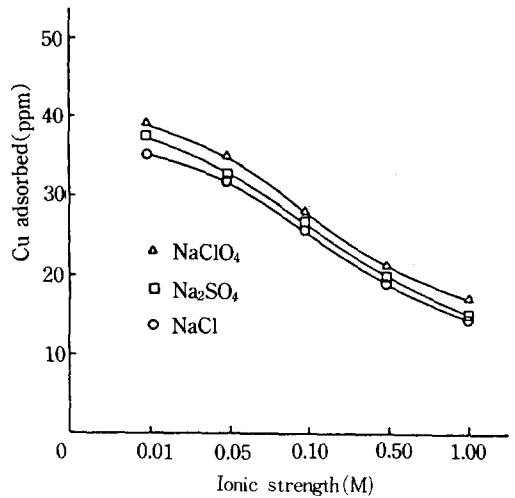


Fig. 3. Effect of ionic strength and anion on copper adsorption by zeolite.

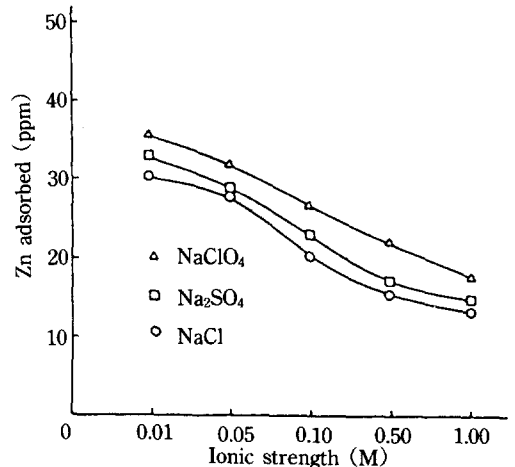


Fig. 4. Effect of ionic strength and anion on zinc adsorption by zeolite.

또 Ionic strength와 Background salt의 陰Ion 種類를 달리하였을 때 Zeolite에 依한 Cd, Cu 및 Zn의 濃度에 따른 吸着量을 Freundlich式에 適用시켜 본 結果는 Table 2,3,4와 같았다.

Table 2. Freundlich equations for cadmium adsorption on zeolite at several ionic strengths of different salts

Electrolyte matrix	Ionic strength (M)		Equation	r
NaClO ₄	1.00	log x/m=0.6129	log C-0.6746	0.9854**
	0.50	log x/m=0.6714	log C-0.6551	0.9728**
	0.10	log x/m=0.5037	log C-0.1779	0.9595**
	0.05	log x/m=0.3332	log C+0.2069	0.9953**
	0.01	log x/m=0.2661	log C+0.3725	0.9779**
Na ₂ SO ₄	1.00	log x/m=0.6205	log C-0.7673	0.9891**
	0.50	log x/m=0.5799	log C-0.6106	0.9800**
	0.10	log x/m=0.4868	log C-0.2379	0.9740**
	0.05	log x/m=0.3084	log C+0.1787	0.9901**
	0.01	log x/m=0.2619	log C+0.3430	0.9571**
NaCl	1.00	log x/m=0.6769	log C-0.9106	0.9963**
	0.50	log x/m=0.5786	log C-0.6849	0.9990**
	0.10	log x/m=0.5039	log C-0.3400	0.9882**
	0.05	log x/m=0.3106	log C+0.1230	0.9590**
	0.01	log x/m=0.2566	log C+0.3217	0.9041**

** All regression significant at the 0.01 probability level.

Table 3. Freundlich equations for copper adsorption on zeolite at several ionic strengths of different salts

Electrolyte matrix	Ionic strength (M)		Equation	r
NaClO ₄	1.00	log x/m=0.6016	log C-0.3726	0.9641**
	0.50	log x/m=0.8027	log C-0.5103	0.9713**
	0.10	log x/m=0.6585	log C-0.1321	0.9815**
	0.05	log x/m=0.6811	log C-0.0433	0.9692**
	0.01	log x/m=0.2854	log C+0.5769	0.9663**
Na ₂ SO ₄	1.00	log x/m=0.5508	log C-0.3879	0.9649**
	0.50	log x/m=0.7778	log C-0.5399	0.9901**
	0.10	log x/m=0.6442	log C-0.1622	0.9983**
	0.05	log x/m=0.6532	log C+0.0085	0.9827**
	0.01	log x/m=0.3899	log C+0.4592	0.9463**
NaCl	1.00	log x/m=0.4200	log C-0.2644	0.9774**
	0.50	log x/m=0.7487	log C-0.5643	0.9934**
	0.10	log x/m=0.7076	log C-0.2752	0.9902**
	0.05	log x/m=0.8092	log C-0.2146	0.9910**
	0.01	log x/m=0.3362	log C+0.4641	0.9325**

** All regression significant at the 0.01 probability level.

Table 4. Freundlich equations for zinc adsorption on zeolite at several ionic strengths of different salts

Electrolyte matrix	Ionic strength (M)	Equation		r
NaClO ₄	1.00	log x/m=0.7590	log C-0.6142	0.9928**
"	0.50	log x/m=0.6091	log C-0.3281	0.9328**
"	0.10	log x/m=0.6745	log C-0.2652	0.9787**
"	0.05	log x/m=0.5500	log C+0.0823	0.9921**
"	0.01	log x/m=0.3783	log C+0.4263	0.9509**
Na ₂ SO ₄	1.00	log x/m=0.7455	log C-0.6820	0.9953**
"	0.50	log x/m=0.6184	log C-0.4348	0.9902**
"	0.10	log x/m=0.7200	log C-0.3996	0.9958**
"	0.05	log x/m=0.5649	log C-0.0025	0.9947**
"	0.01	log x/m=0.3663	log C+0.3871	0.9399**
NaCl	1.00	log x/m=0.6824	log C-0.6507	0.9858**
"	0.50	log x/m=0.6286	log C-0.5014	0.9957**
"	0.10	log x/m=0.7009	log C-0.4499	0.9919**
"	0.05	log x/m=0.6322	log C-0.1189	0.9971**
"	0.01	log x/m=0.3440	log C+0.3734	0.9026**

** All regression significant at the 0.01 probability level.

Ionic strength가 增加함에 따라 重金屬의 吸着量은 減少하는 傾向이었으며 그 吸着量은 3種의 重金屬 모두 ClO₄>SO₄>Cl system의 順이었다.

이러한 結果들은 다음의 세가지 理由로 考察코져 한다. 첫째는 溶液 중에 存在하는 Background salt의 陽 Ion과 重金屬 Ion간의 相互 競爭作用을 들 수 있다. Na⁺가 重金屬 Ion보다 荷電數가 적으나 溶液中 Na⁺ 濃度가 重金屬 Ion의 濃度보다 높기 때문에 同一 吸着表面에서 Na⁺와 競爭吸着을 하기 때문에 吸着量이 적어진 것으로 思料된다. Petruzzelli⁽²¹⁾도 Ionic strength가 增加함에 따라 土壤表面의 吸着部位에서 Background salt 陽 Ion과 重金屬 Ion간의 相互 競爭作用 때문에 Cd²⁺와 Cu²⁺의 吸着量이 減少하였다고 報告하였다.

둘째는 溶液中 重金屬 Ion들의 初期 活動도가 減少하기 때문이다. 電解質 Ion 들의 活動도는 濃도가 높아짐에 따라 減少한다.^(11,22) 그러므로 Ionic strength가 增加함에 따라 重金屬 Ion들의 活動도는 漸次 減少되어 吸着量이 적어진 것으로 思料된다. Shuman⁽¹¹⁾도 土壤에 依한 Zn의 吸着實驗에서 活動도의 減少는 Zn의 吸着量을 減少시킨다고 報告하였다.

셋째는 Background salt의 陰 Ion이 Ligand로 作用하여 重金屬 Ion들과 Uncharged ion pair나 Negatively char-

ged complex를 形成하기 때문이다.^(11,15,16,23) 本 研究에 使用한 3種의 陰 Ion 중에서 2價의 重金屬 Ion과 Ligand 結合을 할 수 있는 能力을 보면 Cl>SO₄²⁻>ClO₄의 順이다.⁽¹⁵⁾ 따라서 ClO₄는 2價의 重金屬 Ion([M²⁺])들과 Complex를 形成하기가 매우 어렵기 때문에 重金屬 Ion들은 ClO₄ 存在下에서는 주로 [M²⁺]의 形態로, SO₄ 存在下에서는 [MSO₄]⁻의 形態로 存在하기가 쉽다.⁽¹⁵⁾ 그러나 Cl은 매우 강한 陰 Ion Ligand 이기 때문에 Ionic strength가 增加함에 따라 [M²⁺]의 形態뿐만 아니라 [MCl₂]⁻ 나 [MCl₃], [MCl₄]²⁻의 形態로도 存在하게 된다.⁽²³⁾ 이는 Cl⁻ 存在下에서는 Ionic strength가 增加함에 따라 [MCl₃] 나 [MCl₄]²⁻의 形態가 增加함을 意味한다. Fig.2,3,4의 結果는 Montmorillonite에 Cd 吸着時 溶液內에 存在하는 Cl⁻은 Cd²⁺와 Complex를 形成하기 때문에 그 吸着量이 減少하였다는 Egozy⁽¹⁶⁾의 結果와 一致하였으며 Garcia-Miragaya 들은 Ionic strength가 增加함에 따라 重金屬 吸着量的 減少는 앞에서 說明한 3가지 原因이 複合적으로 作用하기 때문이라고 하였다.

要 約

Ionic strength 및 共存 陰 Ion(Cl⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻)이 Zeolite에 依한 重金屬의 吸着에 미치는 影響을 調査한 結

果는 다음과 같았다.

Ionic strength別 Zeolite에 의한 Cd, Cu 및 Zn의 吸着等温線은 Freundlich 式에 잘 符合되었다.

Ionic strength가 增加할수록 重金屬의 吸着量은 3種의 서로 다른 陰Ion이 共存하여도 모두 減少하는 傾向이었다.

Background salt의 陰Ion 種類別 重金屬 吸着量은 $\text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 의 順이었으며 吸着平衡溶液內에서 陰Ion은 Ligand로 作用하여 重金屬 Ion들과 Complex를 形成하는 能力에 差異가 있음이 認定되었다.

參考文獻

- Reddy, M.R. and H.F. Perkins(1974) : Fixation of zinc by clay minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 38:229.
- Randhawa, N.S. and F.E. Broadbent (1965) : Soil organic matter complexes : 6. Stability constants of zinc-humic acid complexes at different pH values, *Soil Sci.*, 99, 362.
- Shukla, U.C., S.B. Mittal and R.K. Gupta(1980) : Zinc adsorption in some soils as affected by exchangeable cations, *Soil Sci.*, 129, 366.
- Kalbasi, M., G.J. Racz and L.A. Lowen-Rudgers (1978) : Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum oxides, *Soil Sci.*, 125, 146.
- Kuo, S. and A.S. Baker (1980) : Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 969.
- Elliot, H.A., M.R. Liberati and C.P. Huang (1986) : Competitive adsorption of heavy metals by soils, *J. Environ. Qual.*, 15, 214.
- Lindsay, W.L. (1972) : Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils. In J.J. Mortvedt et al.(ed.) *Micronutrients in agriculture, Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin*, pp.41-57.
- Elashidi, M.A. and G.A. O'Conner (1982) : Influence of solution composition on sorption of zinc by soils, *Soil Sci. Soc. Am., J.*, 46, 1153.
- Mattigod, S.V. and G.Sposito (1977) : Estimated association constants for some complexes of trace metals with inorganic ligands, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 1092.
- Elsokkary, I.H. (1980) : Reaction of labelled $^{65}\text{ZnCl}_2$, ^{65}Zn EDTA and ^{65}Zn DTPA with different clay-systems and some alluvial Egyptian soils, *Plant Soil*, 54, 383.
- Shuman, L.M. (1986) : Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 1438.
- Anderson, B.J., E.A. Jenne and T.T. Chao (1973) : The sorption of silver by poorly crystallized manganese oxides, *Geochim. Cosmo. Acta.*, 37, 611.
- Kuo, S. and B. McNeal (1984) : Effects of pH and phosphate on cadmium sorption by a hydrous ferric oxide, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 1040.
- Benjamin, M.M. and J.O. Leckie (1982) : Effects of complexation by Cl , SO_4 , and S_2O_3 adsorption behavior of Cd on oxide surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 162.
- Lindsay, W.L. (1979) : *Chemical Equilibria in soils*, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 211-220.
- Egozy, Y. (1980) : Adsorption of cadmium and cobalt on montmorillonite as a function of solution composition, *Clays Clay Min.*, 28, 311.
- 催延, 金鼎濟, 申榮五 (1985) : 土壤學 實驗, 螢雪出版社, 서울, pp. 1~116.
- 江頭和彦, 梶山忠男, 有水尚文(1977) : アロフエン及びイモゴライトの表面積及び $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - NaHCO_3 - Na citrate及び NaCO_3 處理の影響, 粘土科學, 17, 38.
- 久保輝一郎, 加藤誠執(1955) : X線回折による化學分析, 日干工業新聞社, 東京, pp.32~34.
- Mumpton, F.A. (1960) : Clinoptilolite refined, *Am. Miner.*, 45, 351.
- Petrizzelli, G., G. Guide and L. Lubrano (1985) : Ionic strength effect on heavy metal adsorption, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 16, 971.
- Cavallo, N. and M.B. McBride (1980) : Activities of Cu^{2+} and Cd^{2+} in soil solutions as affected by pH, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 729.
- Vuceta, J. and J.J. Morgan (1978) : Chemical modeling trace metals in fresh waters : Role of complexation and adsorption, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 1302.
- Garcia-Miragaya, J. and A.L. Page (1976) : Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 658.