

水處理를 위한 Ion 交換劑의 開發

許 南 皓 · 金 相 洙 · 朴 炳 允*

慶北大學校 農化學科, *曉星女子大學校 環境保健學科

Development of Ion Exchanger for Water Treatment

Nam Ho Hur, Sang Su Kim and Byoung Yoon Park*

Dept. of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University

**Dept. of Environmental Health, Hyosung Women's University*

ABSTRACT

This study was carried out to develop the low-priced adsorbent by synthesizing the zeolite of high cation exchange capacity with the natural zeolite and to examine the adsorbing ability of this zeolite.

The dominant clay minerals were clinoptilolite and mordenite in natural zeolite, while phillipsite in the synthesized zeolite. Adsorption reaction of NH_4^+ on zeolite was reached equilibrium after 2 hrs.

The amount of adsorption was increased with increasing the concentration of NH_4^+ or the pH of suspension.

The cation exchange capacity of zeolite was slightly decreased below pH 4.0 by acidic treatment.

It was estimated that the ability of the synthesized zeolite to remove noxious ions was better than that of the natural zeolite.

緒 論

産業의 급속한 發達과 人口의 都市集中化로 産業 廢棄物 및 都市廢水 등이 大量 放出되어 自然의 自淨能力을 超過하므로서 大氣, 水質 및 土壤이 汚染되어 生態系를 變化시키고 生物의 棲息環境을 威脅하고 있어 社會的 문제를 야기시키고 있다. 政府에

서는 1978年 環境保全法 施行規則¹⁾을 公布하여 廢水中的의 各種 有害物質의 法的 許容 濃度를 設定한 바 있으나 諸般條件과 認識의 부족으로 그에 相應하는 對備策의 마련이 충분치 못해 여러 局面에서 各種 被害 症狀이 露出되고 있는 實情이며 直·間接으로 人間 生活과 關聯되어 生存權까지 威脅받고 있다.

현재까지 알려진 水處理 方法으로는 生物學的 方

法, 化學的方法 및 物理的方法으로 大別된다. 그 중 生物學的方法和 化學的方法是 效率性和 經濟性 側面에서 利用價値가 충분히 檢討되어 널리 實用化 되고 있으나 物理的方法中 高度處理에 속하는 吸着 및 이온交換法은 水處理의 최종 段階로서 중요성은 認識되고 있으나 高價인 吸着諸의 選擇과 運用費의 過多로 인해 國內에서는 實用化率이 낮은 水處理 工程의 하나이다. 이와같이 有害이온의 完全除去에도 불구하고 高度處理가 미흡한 것은 현재 吸着諸로 사용되고 있는 活性炭 및 天然 粘土鑛物인 zeolite, bentonite, kaolinite 등이 價格과 除去效率面에서 差가 커 사용에 制限要因이 되고 있기 때문이다. 또한 國內產 天然 粘土鑛物은 비교적 結晶化도가 낮고 石英, 長石 등의 不純物이 상당량 混在되어 있어 吸着劑로서의 이용에 어려움이 많다.

外國에서는 이러한 難點을 해결하는 方案으로 天然 粘土鑛物²⁾, 石炭灰³⁾ 및 火山 glass 등⁴⁾을 出發原料로 하여 高濃度の 알칼리 溶液을 處理함으로써 이온交換容量이 매우 큰 低價의 zeolite를 熱水合成하여 각종 廢水의 有害物質의 吸着 및 淨水劑로 사용하는 研究가 進行中에 있다. Zeolite는 結晶性 aluminosilicate의 一種으로서 NH_4^+ , K^+ 및 重金屬에 대한 選擇的 吸着能이 현저히 큰 特性⁵⁾을 지니고 있으며 結晶水를 함유하고 있으나 他鑛物과는 달리 加熱, 減壓하여도 骨格構造의 變化없이 脫水되는 多孔性이며 이온交換能이 큰 물질이다.

따라서 本 研究에서는 自然環境에 無害하고 吸着能이 큰 低價의 이온交換劑의 開發을 위해 附加價値가 낮고 이온交換能이 작은 國內產 天然 zeolite를 出發原料로 하여 化學的 處理를 함으로써 高純度の zeolite를 合成하고 이온交換能을 측정하므로써 廢水處理劑로서의 可能性을 檢定하였다.

實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

本 研究에 使用한 天然 zeolite는 0.2mm체를 통과시킨 微粉으로 理化學性은 Table 1과 같았다.

Table 1. The physico-chemical properties of natural zeolite.

pH (1:5)		Exchangeable cations (me/100 g)				C.E.C by CaOAc (me/100 g)
KCl	H ₂ O	K	Na	Ca	Mg	
6.5	8.7	10.25	30.05	19.60	1.56	67.5
Particle size distribution (%)						
0.2~0.1		0.1~0.02		0.02~0.002		<0.002
		(mm)				
11.5		26.3		26.5		35.7

2. Zeolite 合成

Zeolite 微粉 2.0g에 3.0N-NaOH 용액 20ml를 加하여 冷却管이 연결된 플라스크內에 混合하고 Fig. 1과 같이 小型 motor가 연결된 stainless stirrer를 사용하여 30 rpm으로 攪拌하면서 恒溫水槽內에서 80°C로 30時間 加熱處理하였다. 合成品은 上澄液의 pH가 8.7이 될 때까지 高速冷凍遠心分離機(HITACHI 20PR-52D)를 사용하여 水洗한 후 凍結乾燥機(Edwards Freeze Dryer Super Modulyo)로 乾燥시켜 試料로 使用하였다.

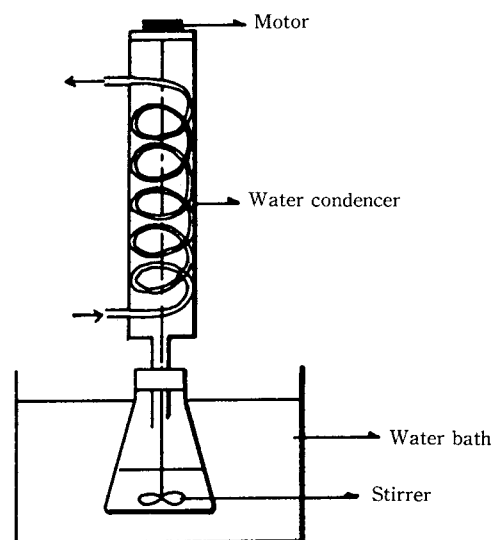


Fig. 1. Apparatus for reaction.

3. X-線 回折分析

試料粘土를 Sodium dithionite citrate法⁶⁾으로 脫鐵시킨 후 Na飽和粘土로 하여 X-線 回折分析機 (Siemens D500)를 사용하여 Powder法⁷⁾으로 測定하였다. 測定條件은 Cutarget와 Ni-filter를 사용하여 40 kv, 25 mA, scanning speed 4°/min.로 하였다.

4. 電子顯微鏡 觀察

試料粘土를 micro tube에서 증류수에 懸濁시킨 후 懸濁液 1 drop을 200 mesh screen disc에 塗抹한 다음 transmission electron microscope (Zeiss EM109)로 結晶構造를 觀察하였다.

5. 吸着實驗

서로 다른 反應時間, 溶液濃度 및 pH 條件下에서 NH₄⁺의 吸着量을 조사하기 위해 100 ml用 polyethylene 遠心管에 試料 0.1 g을 採取하고 40~200 ppm의 NH₄Cl 용액을 50 ml 넣고 0.5~7.0時間동안 往復振盪機 (60 times/min.)에서 反應시킨 후 10,000 rpm으로 10分 동안 遠心分離한 上澄液中的 NH₄⁺의 濃度を indo phenol blue法⁸⁾으로 測定하였다. 이때 添加濃도와 上澄液中的 濃度와의 差異를 吸着에 의한 것으로 看做하여 吸着量을 計算하였다.

實驗結果 및 考察

1. 粘土鑛物の 同定

試料의 主된 粘土鑛物의 同定을 위해 X-線 回折分析을 행한 結果는 Fig. 2와 같았다.

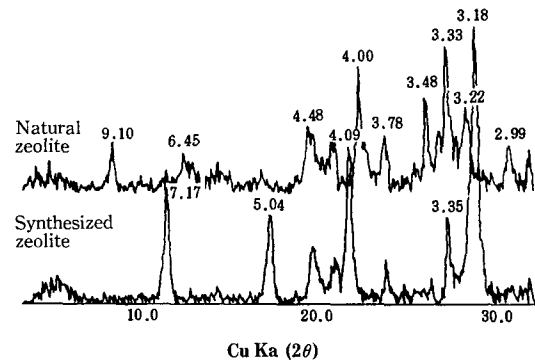


Fig. 2. X-Ray diffractogram of zeolite.

天然 zeolite의 回折線에서 4.00Å, 3.35Å 및 3.33Å의 peak는 clinoptilolite에 의한 回折線이며 6.45Å, 3.78Å 및 2.99Å의 peak는 mordenite의 回折線으로 判斷된다. 9.10Å과 3.48Å의 peak는 clinoptilolite와 mordenite의 混合回折線이며 3.22Å의 peak는 clinoptilolite, mordenite 및 長石에 의한 回折線이 섞여서 나타난 것으로 思料된다. 反面 合成 zeolite는 天然 zeolite와는 달리



natural zeolite



synthesized zeolite

Photo. 1. Transmission electron microscopy (TEM) of zeolites (×12,000).

3.18Å, 4.09Å, 5.04Å 및 7.17Å에서 比較的 높은 peak를 나타내었다. 이것을 X-線 回折分析에 의한 化學分析⁷⁾에 基礎하여 檢討한 결과 phillipsite 系로 同定되었다.

Photo. 1은 構成粘土鑛物의 結晶構造를 觀察하기 위해 撮影한 電子顯微鏡 寫眞이다.

天然 zeolite에서 clinoptilolite와 mordenite로 推定되는 長 軸上의 形態가 觀察되었으며 또한 smectite의 不規則的인 板上의 形態도 觀察되었다. Zeolite는 증류수에 懸濁시켜도 結晶格子의 變化없이 本來의 構造를 維持하나 smectite는 格子內에 水分을 含有하여 膨脹하므로 板上의 形態로 觀察된다. Mumpton⁹⁾은 凝灰岩質 zeolite가 熱과 壓力으로 變化를 받으면 smectite가 共存할 수 있다고 하였다. 反面 合成 zeolite에서는 天然 zeolite의 特征적인 形態가 消失되고 Barrer 等¹⁰⁾이 合成한 species P와 類似한 phillipsite의 結晶을 確認할 수 있었다.

2. NH₄⁺의 吸着

天然 zeolite 및 合成 zeolite의 이온交換能을 보기 위해 100 ppm의 NH₄Cl 溶液을 사용하여 反應時間別 NH₄⁺의 吸着量을 조사한 結果는 Fig. 3과 같았다.

吸着된 NH₄⁺의 量은 反應時間이 길수록 增加하였으나 天然 zeolite는 約 1時間, 合成 zeolite는 2

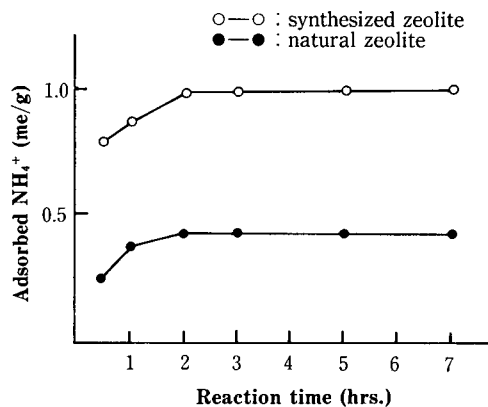


Fig. 3. Effect of reaction time on NH₄⁺ adsorption by zeolite.

時間 이후에는 吸着平衡에 도달하였다. 合成 zeolite에 의한 NH₄⁺ 吸着量은 約 2.0 ml/g으로 天然 zeolite에 비해 매우 높았다. 反應時間 約 2時間 후에 試料 共히 吸着平衡에 도달하였으므로 本 研究에서는 吸着實驗을 위한 反應時間을 3時間으로 하였다. 添加이온의 濃도가 NH₄⁺의 吸着에 미치는 影響을 調査한 結果는 Fig. 4와 같았다.

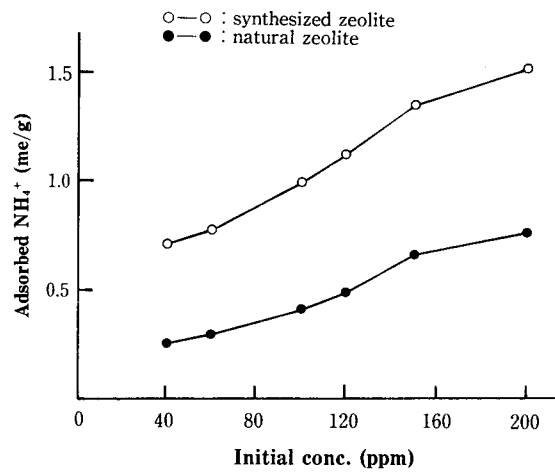


Fig. 4. Effect of concentration on NH₄⁺ adsorption by zeolite.

NH₄⁺의 添加濃도가 높아짐에 따라 吸着量은 증가하는 傾向이었다. 이는 陰荷電을 띤 試料 表面에 陽荷電을 띤 NH₄⁺의 密度가 높아짐에 따라 擴散二重層의 두께가 작아져서 이온들이 Helmholtz 表面에 가까이 接近하여 吸着이 容易해지기 때문으로 思料된다. 反應濃度別 共히 合成 zeolite가 天然 zeolite에 비해 吸着量이 많았으며 低濃度보다 高濃度에서 吸着量의 差가 컸다.

이와같은 結果는 粘土鑛物의 陽이온置換容量이 클수록 많은 量의 이온을 吸着한다고 한 Shuman¹¹⁾의 結果로 미루어 볼 때 合成 zeolite는 天然 zeolite에 비해 熱水合成 과정에서 陽이온置換容量이 크게 증가되었기 때문으로 判斷된다. 또한 合成 zeolite는 高濃度の NH₄⁺ 吸着劑로서도 우수한 性質을 지닌다고 할 수 있다.

溶液中 他이온이 共存할 경우 吸着時 NH₄⁺와 相

互間に 競争吸着을 일으키고 이때 吸着은 試料에 의한 選擇성과 이온의 離液順位에 의하여 영향을 받는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 그러나 NH_4^+ 는 zeolite에 選擇적으로 吸着됨이 여러 報文들^{5,13)}에 의해 밝혀졌으므로 他이온들에 비해 競争吸着에 의한 영향을 보다 작게 받을 것으로 判斷된다. 反應溶液의 pH에 따른 試料에 의한 NH_4^+ 의 吸着量을 調査한 결과는 Fig. 5와 같았다.

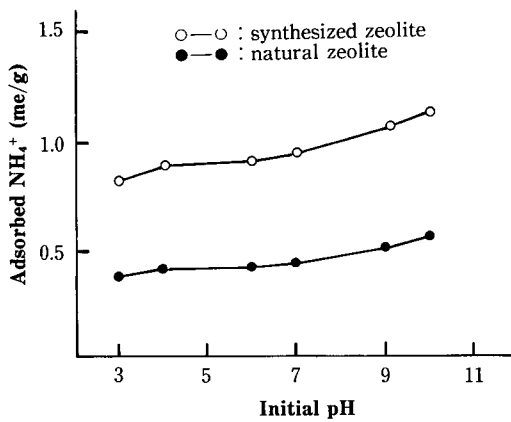


Fig. 5. Effect of pH on NH_4^+ adsorption by zeolite.

Fig. 5에서 試料 共히 反應溶液의 pH가 높을수록 吸着量은 증가하는 경향이였다. pH가 낮으면 zeolite 表面의 陽電荷가 증가하고 pH가 上昇하면 陰電荷가 증가하므로 pH 變化에 따른 吸着量의 變化는 pH 依存電荷의 增減에 의한 것으로 考察된다.

이상의 結果로 볼 때 合成 zeolite는 天然 zeolite에 비해 여러 條件에서 NH_4^+ 에 대한 吸着能이 매우 우수하므로 天然 zeolite를 그대로 吸着劑로 사용하기 보다는 簡便한 알칼리 處理를 함으로서 陽이온置換容量을 증가시켜 사용하는 것이 資源의 效率적인 活用이라고 判斷된다.

3. pH에 對한 安定性

合成 zeolite를 有害이온의 吸着劑로 사용할 경우에는 溶液의 pH 變化가 크더라도 結晶構造의 破壞 없이 長期間 우수한 性質을 維持하여야 하므로 pH

에 따른 zeolite의 荷電量의 變化를 調査할 目的으로 有害重金屬이온인 Cd^{++} 의 吸着能을 調査하였다. 天然 및 合成 zeolite를 1N-HCl 및 1N-NaOH로 pH 3~9로 調整된 溶液내에 各各 30日 동안 沈積하여 保管 후 100 ppm의 Cd^{++} 의 吸着量을 調査한 結果는 Fig. 6과 같았다.

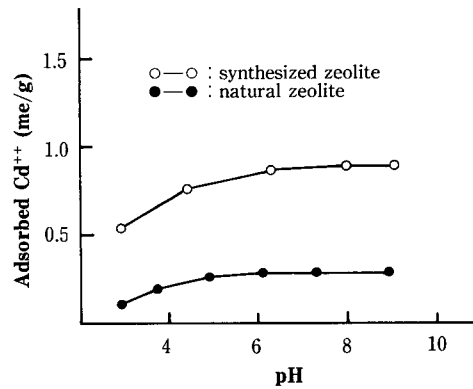


Fig. 6. Effect of pH on Cd^{++} adsorption by zeolite.

試料 共히 pH 6까지는 吸着量의 變化가 없었으나 pH 4에서는 合成 zeolite는 約 1.4 me/g, 天然 zeolite는 0.4 me/g으로 吸着量이 다소 減少하였다. 이러한 結果는 pH가 낮아지면 水久陰電荷가 줄어들어 吸着量이 減少되는 것과 pH 4 이하에서는 粘土鑛物을 構成하는 Al, Fe 등의 溶解로 인한 結晶格子의 破壞^{14,15)}에 基因하는 것으로 判斷된다.

Cd^{++} 의 吸着에서도 合成 zeolite가 天然 zeolite에 비해 吸着量이 매우 높았으며 pH에 對한 安定性도 認定된 것으로 미루어 合成 zeolite를 이용한 有害이온의 除去를 위해 荷電性和 物理性을 改良하면 國內產 粘土鑛物을 이용한 우수한 이온交換劑의 開發이 가능할 것으로 判斷된다.

結 論

國內產 天然 zeolite를 利用하여 低廉한 吸着劑의 開發을 위해 이온交換容量이 큰 zeolite를 合成하고 이것의 吸着能力을 調査하였다.

天然 zeolite의 主構成粘土鑛物은 clinoptilolite와 mordenite였으나 合成 zeolite는 phillipsite였다. 試料에 의한 NH_4^+ 의 吸着反應은 2時間 以後에 吸着平衡에 到達하였다. 吸着量은 NH_4^+ 의 濃度가 增加할수록 增加하는 傾向이었으며 合成 zeolite가 天然 zeolite에 비해 高濃度에서 吸着率이 높았다. NH_4^+ 吸着量은 pH가 增加할수록 增加하는 경향이 있었으며 試料 共히 pH 4 이하의 酸處理로 荷電量이 다소 減少하였다.

따라서 合成 zeolite는 天然 zeolite보다 有害이온의 除去效果가 우수한 것으로 判斷된다.

REFERENCES

1. 産業公害研究所; 環境關係法規, 1 (1978)
2. 高橋浩, 西村陽一; 카オリン鑛物의 水酸化나트륨處理による A形 세오라이트의 合成, 日本化學雜誌, 88(5), 528 (1967)
3. Henmi, T.; Synthesis of hydroxy-sodalite (zeolite) from coal ash, Plant Nutr., 33(3), 517 (1987)
4. 堀井清之, 石川平七; 아로판에서의 호지사이트세오라이트의 合成, 日本化學會誌, 8, 1445 (1973)
5. 姜信正, 崔征; 天然 zeolite의 粒徑別 水蒸氣 吸收量과 比表面積 計算上의 問題點, 韓國農化學會誌, 31(1), 86 (1988)
6. C.A. Black; Method of soil analysis, Agronomy No. 9 (part I), 210 (1965)
7. 久保輝一郎, 騰誠 仇; X-線 回折による 化學分析, 309 (1956)
8. Page A.C.; Method of soil analysis (part 2), 674 (1982)
9. Mumpton, F.A.; Clinoptilolite refined, Am. Miner., 45, 351 (1960)
10. Barrer, R.M., J.W. Baynham, F.W. Bultitude and W.M. Meier; Low temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues, The hydrothermal chemistry of the silicates part 8, 195 (1959)
11. Shuman, L.M.; Effect of ionic strength and adsorption by two soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 50, 1438 (1986)
12. Shakla, U.C., Mittla, S.B. and Gupta, R.K.; Zinc adsorption in some soil as affected by exchangeable cations, Soil Sci., 129, 366 (1980)
13. 崔征; 韓國產 優良粘土鑛物의 表面特性, 韓土肥誌, 19(3), 195 (1986)
14. Morais, F.I., A.L. Page and L.J. Lund; The effect of pH, salt concentration, and nature of electrolytes on the charge characteristics of Brazilian tropical soils, Soil Sci. Soc. Amer. J., 40, 521 (1976)
15. Gallez, A., A.S.R. Juo and A.J. Herbillon; Surface charge characteristics of selected soils in the tropics, Soil Sci. Amer. J., 40, 601 (1976)