

## 天然 高嶺土의 廢水 中 납 吸着에 關한 研究

이 종 은

서울대학교 보건대학원 환경보건학과

### A Study on Adsorption of Lead(II) in Wastewater Using Natural Kaolinite

Jong Eun Lee

Department of Public Health School of Public Health, Seoul National University

#### ABSTRACT

Lead(II) removal efficiency by natural kaolinite was investigated through laboratory experiments. This study was conducted in two phases—sorption and desorption. In the adsorption study, the influence of sorption kinetics and sorption isotherm and various parameters such as pH, temperature, coexisting other heavy metal ions on the lead adsorption was investigated. And desorption study was carried out in order to find the re-usability of kaolinite as an adsorbent.

The results of the study are as follows.

1. Sorption kinetics was investigated under the condition of 2.5 mg/l adsorbent concentration, pH  $6.5 \pm 0.05$ , temperature  $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , initial lead(II) concentration 25 mg/l. Adsorption rate was initially rapid and the extent of adsorption arrived at adsorption equilibrium with 73% adsorption efficiency in an hour.
2. The sorption isotherm experiment was made with different initial lead(II) concentration. A linearized Freundlich equation was used to fit the acquired experimental data. As a result, Freundlich constants, the sorption intensity ( $1/n$ ) was 0.47 and the measure of sorption ( $k$ ) was 2.44. So, it was concluded that sorption of lead(II) by kaolinite is effective.
3. The effect of pH on lead(II) sorption by kaolinite shows that at a pH of 3, only 6% of the total lead(II) was adsorbed and at a pH 9, 97% of the lead(II) was removed. And the effect of temperature on lead(II) sorption by kaolinite shows that as the temperature increased, the amount of lead(II) sorption per unit weight of kaolinite increased. But the effect was minor ( $p < 0.05$ ).
4. Sorption isotherm of lead coexisting cadmium (II) or zinc (II) was lower than that of lead itself. It was caused by the result of competitive sorption to adsorption site. And there was no difference between the sorption isotherm of cadmium and zinc.
5. In desorption studies, only 5.12% desorption took place in distilled water, while 52.08% in 0.1 N hydrochloric acid. Consequently used kaolinite could be regenerated by hydrochloric acid.

**Keywords :** Kaolinite, wastewater, removal, adsorption, heavy metal, lead

#### I. 서 론

중금속은 그 독성으로 인해 인체에 장애를 일으킬 뿐만 아니라 먹이연쇄를 통해 생물체 내에 생물농축현상을 일으켜 공해병을 유발시키는 환경오염물질이다. 중금속의 배출원은 산업체, 도시하수, 농

업배수 등이 있으며, 산업체에서는 도금·제련공장, 안료·도자기 제조업체 및 농약공장, 피혁가공·약품제조업체 등에서 많이 배출된다.<sup>1)</sup>

수중의 중금속들은 용해 또는 불용해상태로 존재하거나 유기금속상태, 침전 또는 흡착된 형태로 존재하고 있다. 이와 같이 다양한 형태로 존재하는

중금속을 처리 제거하기 위해서는 적당한 상태로 변형을 시키든지, 아니면 그 상태로 처리할 수 있는 방법을 선택해야만 한다. 일반적으로 알려진 중금속의 처리방법으로서 침전법, 흡착법, 이온교환법, 역삼투압법 등이 있다. 침전법은 일반적으로 가장 많이 이용되고 있는 방법으로서 주로 석회석( $\text{Ca(OH)}_2$ )을 이용하여 중금속을 침전제거시키는 처리법이다. 이 방법은 비용이 직계 들어 경제적인 이점이 있으나 용해도가 pH에 민감하여 좁은 범위의 최적 pH를 벗어날 경우 다시 용해되는 경우가 있다. 흡착법은 고농도의 중금속처리에는 효과적이거나 처리비용이 많이 소요되는 단점이 있다. 이온교환법은 단일 또는 특정성분을 제거하는데는 그 효과가 부적당한 방법으로 알려져 있다. 그 외 역삼투압법은 중금속처리에 탁월한 효과가 있으나 불순물이 있으면 fouling이나 clogging이 일어나며 역시 고가의 처리비용이 소요되어 산업체에서 일반화되지 못하고 있는 실정이다.<sup>2)</sup> 따라서 높은 제거효율과 저렴한 처리비용의 조건을 갖춘 효율적인 방안으로 점토를 흡착제로 활용하는 것이 기대되어진다.

외국에서는 고대 그리스에서 음용수에 포함된 광물을 제거하기 위해 점토를 사용하기 시작한 이래로 천연점토나 활성화 점토를 이용한 흡착제의 개발이 꾸준히 진행중이다.<sup>3,4)</sup> 국내에서도 최근에 천연 또는 합성제 올라이트, 그밖에 국내산 점토 등을 이용한 중금속 제거에 관한 연구가 다소 보고되고 있다.<sup>5,7)</sup> 점토 가운데에서도 고령토는 화학식이  $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_8$ 로, 주 구성광물은 캐올라이트(kao-linite)와 할로이사이트(halloysite)이다. 이 중 캐올라이트의 결정구조는 한개의 Si-4면체층사이에 한개의 Al-8면체층으로 구성되어 있는 1:1형이다.<sup>8)</sup> 그 결정 구조내에서 동형치환(isomorphous substitution), 변두리 전하(edge charge), 임시적 전하(temporary charge)로 인하여 점토광물의 구조는 음전하를 띠게 되어 외부로부터 각종 양이온을 흡착하게 된다.<sup>7)</sup> 뿐만 아니라 점토의 특성상, 수분이 많을 때는 도양입자 표면의 수막면장력에 의하여 잡아당기는 성질과 수분이 적을 때에는 친화력이 현저한 활성원자 또는 원자단에 의하여 잡아당기는 응집성이 첨가되므로 좋은 흡착체가 될 수 있다.<sup>9)</sup> 이러한 고령토의 특성으로 인해, 외국에서는 산지별 또는 정제되거나 활성화된 고령토를 이용한 오염물질의 제거를 위한 연구가 진행되고 있다.<sup>10,11)</sup> 반면에 국내에서는 고령토의 매장량이 65,240 톤(1984. 12)으로, 현재 굴착기 내화물, 제지, 케인트 및 플라스틱, 고무공업, 매립지 라이너 혹은 농약, 제약, 화장품

등의 다양한 용도로 각종 산업에 적용되거나 개발 진행 중이지만 고령토를 이용한 오염물질의 제거에 관한 연구는 미비한 실정이다.<sup>12,13)</sup>

따라서 본 연구의 목적은 전라남도 화순산 천연 고령토의 물리·화학적조성을 조사하여 제시하고, 수중에 용해되어 있는 납(II)의 흡착 및 탈착특성에 관하여 회분식 흡착실험과 회분식 탈착실험을 통해서 조사, 연구함으로써 향후 고령토를 수처리제로 사용하는데 있어서의 기초자료를 제공하는데 있다.

## II. 이론적 고찰

### 1. 흡착의 원인과 형태

용액으로부터 고체로의 흡착은 주어진 용매-용질-고체계의 두가지 특성에 의한 결과로서 일어나는데, 이러한 특성 중 가장 중요한 원동력으로는 용질의 용해도를 들 수 있다. 용매에 용해되는 정도에 따라 친수성(hydrophilic), 양쪽성(amphoteric), 소수성(hydrophobic)으로 크게 구분할 수가 있는데 용매에 잘 용해되지 않을수록 고체상으로 잘 흡착된다. 두 번째 원동력은 고체에 대한 용질의 고유친화도(specific affinity)이다.

실제 일어날 수 있는 흡착은 3가지형태 즉, 교환 흡착(exchange adsorption), 물리적 흡착(physical adsorption), 화학적 흡착(chemical adsorption)으로 구별되어진다. 교환흡착은 이온교환방식의 일종으로 표면의 전하를 띤 부위에 의한 정전기적 인력결과로서 이온이 흡착되며, 교환흡착의 결정인자로는 이온의 진하와 분자의 크기(수화반경)를 들 수 있다. 일반적으로 평형에 도달하게 된 용액 중에 이온과 고체상에 붙어있는 이온간의 교환반응은 가역반응이며 고체상에 붙어있는 이온은 용액 중의 이온과 선택적으로 교환반응을 일으킨다. 물리적 흡착은 반데르발스힘의 결과로 흡착된 경우로서 흡착된 분자는 표면의 고유부위(specific site)에 고정되지 않고 두 상간의 간극 내에서 병진운동을 한다. 화학적 흡착의 경우는 흡착질이 흡착제와 화학적인 상호작용의 지배를 받는 경우로 표면 위어나 간극에서의 이동이 자유롭지 못하다. 일반적으로 대부분의 흡착현상은 이 3가지 형태가 복합적으로 일어나며 서로간의 구별은 어렵다.<sup>3)</sup>

### 2. 흡착평형과 흡착등온선

고체-액체계간의 흡착이 평형상태에 도달하게 되었을 때, 고체와 액체 사이에서 용질의 분배(distribution)가 이루어지는데 이 분배비(distribution ra-

tion)는 흡착과정의 평형점을 정하는 척도가 된다. 또한 이러한 분배상태를 일정온도에서의 평형상태에서 용액 중에 남아있는 용질의 농도(Ce)와 고체 흡착제 단위중량당 흡착된 용질의 양(X/M)을 함수로 표현한 것을 흡착등온선(adsorption isotherm)이라 정의한다.

1) Langmuir 식

Langmuir 흡착모형은 최대흡착이 흡착제 표면에 용질분자가 단일층으로 포화되고, 표면에서의 흡착 에너지는 일정하며, 표면에 흡착된 용질의 이동은 없다는 기본가정하에 세워진 것이다. Langmuir 식은 다음 식(1) 과 같다.<sup>3)</sup>

$$X/M = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

C<sub>e</sub> = the measured concentration of solute in solution at equilibrium,

Q<sub>0</sub> = the number of moles of solute adsorbed per unit weight of adsorbent in forming a complete monolayer on surfaces,

X/M = the number of moles of solute adsorbed per unit weight at concentration C, (surface coverage)

b = a constant related to the energy or net enthalpy, ΔH, of adsorption, (b ∝ e<sup>-ΔH/RT</sup>)

Langmuir 식은 대부분의 수처리나 폐수처리 면에서는 엄격한 기본가정으로 인해 잘 일치하지는 않지만 흡착표면적이나 흡착자유에너지의 인자인 Q<sub>0</sub>와 b를 가지고 다른 흡착질-흡착제 계에서의 흡

Table 1. Physical properties of kaolinite

pH	0.6
Specific density (mg/cm <sup>3</sup> )	2.50
BET surface area (cm <sup>2</sup> /g)	369.90
Total pore volume (cc/g)	0.000212
Average pore diameter (Å)	86.82
Micropore surface area (cm <sup>2</sup> /g)	54.30

Table 2. Chemical composition of kaolinite

(unit: %)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	L.O.I.**	Total
73.27	14.69	1.71	0.07	0.04	0.09	0.17	5.19	0.25	0.02	3.27	98.78

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*: Total Fe.

L.O.I.\*\*: Lodd of Ignition.

착행동과 비교할 수 있다.

2) Freundlich 식

Freundlich 식은 표면에너지가 일정하지 않은 경우로 Langmuir식에 서의 에너지 관련인자 b가 X/M과 함수관계로 나타내어진다. Freundlich 식을 일반화시키면 다음식 (2)와 같다.<sup>3)</sup>

$$X = k \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

k = an indicator of sorption capacity, (k ∝ RTn · be<sup>ΔH/RT</sup>)

1/n = adsorption intensity

Freundlich 식은 Langmuir식과 적정범위의 평형 농도에서 실험데이터가 비교적 잘 일치하는 경험식이다. 그러나 매우 높은 농도에서는 표면이 완전히 덮여졌을 때 n 값이 한계에 달하므로 Langmuir식과 잘 일치하지 않는다.

III. 실험재료 및 방법

1. 실험재료 및 시약

1) 실험재료

본 실험에 사용한 흡착제는 전라남도 화순산 고풍토로, X-선 회절분석기로 분석한 결과, 석영이 많이 포함된 Kaolinite였다. 흡착실험을 위해서 시료를 100 mesh sieve로 거른 후 사용하였으며 입자크기는 0.16 mm 이하였다. 이렇게 한 재료를 항온건조기 (Precision Scientific Co.)에서 105°C로 항량이 될 때까지 건조시킨 후에 데시케이터에 보관하면서 실험재료로 사용하였다. 사용한 흡착제의 비표면적 및 세공분포의 특성은 질소가스를 흡착시켜 구하는 BET식에 의해 구하였다. 이때 표면적 분석기(model ASAP 2000, Micrometric)를 이용하였으며, 표면적을 포함한 그외 물리적 특성을 Table 1에 제시하였다. 흡착제의 화학적 성분은 40 kv, 30 mA의 분석조건에서 X-ray fluorescence sequential spectrometer(XRF, model PW1480, Philips)에 의해서 분석되었으며 화학적 조성은 Table 2에 나타내었다. 또한 이 XRF를 보완하기 위해서 교환가능한 양이

온을 Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer(ICP-AES, model plasma40, Perkin Elmer)에 의해 분석되었고, 그 분석결과를 Table 3에 나타내었다.

## 2) 시약

실험에 사용된 납(II)용액과 카드뮴(II)용액은 일반 순정화학의 중금속분석용 표준용액을 사용하였고, 아연(II)용액은 AA 분석용 표준용액(Aldrich Chemical Co.)으로 모두 분석시약급 이상으로 선정하였다. pH 조절은 NaOH와 HCl을 이용하여 조절하였으며, 모든 실험에 사용한 물은 3차증류수였다.

## 2. 분석방법

수용액 중 납(II)의 분석은 flame atomic absorption spectrophotometer(AA, model Spectr-30, Varian)을 사용하였으며, 분석시 측정조건은 Table 4와 같다.<sup>14)</sup>

## 3. 실험방법

이 연구는 회분식 흡착실험과 회분식 탈착실험으로 수행되었는데 회분식 흡착실험에서는 흡착 kinetics와 흡착 등온선, 그외 다른 인자들(pH, 온도, 다른 중금속이온의 공존)이 납(II)의 흡착에 미치는 영향이 조사되어졌다. 탈착실험은 고령토가 흡착제로 실생활에 이용될 때 경제적인 측면에서의 재활용 가능성을 검토해보기 위해서 행하였다.

### 1) 회분식 흡착실험<sup>2,4)</sup>

천연고령토에 의한 납(II)의 흡착실험은 1000 ml/l Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 표준 용액을 가지고 일정농도의 Pb(II) stock solution을 제조한 후에, Pb(II) stock solution을 일정부피 취하여 50 ml 폴리에틸렌 원심분

리관에 넣고 HCl과 NaOH 용액으로 일차적으로 pH를 조절하였다. 그리고 일정량의 흡착제를 넣고 원하는 pH를 다시 조정된 후에 최종적으로 측정하였다.

흡착제가 부유상태로 존재하도록 하기 위해서 각 시료는 항온교반기에 장치한 후, 일정시간동안 일정온도에서 교반하여 흡착시켰으며, 원심분리기(model cs, International Equipment Co.)를 사용하여 2,500 rpm으로 4분간 원심분리하고 상정액 중 중금속의 농도는 AA를 이용하여 측정하였다. 흡착제에 흡착된 납(II)의 흡착량은 초기에 첨가한 납(II)의 농도와 일정시간 교반후 상정액 중에 남은 납(II)의 농도 차로써 결정하였다. 항온교반기의 교반속도는 1분간 60회 반복왕복하도록 하였고, 반응 혼합물의 전체 부피는 40 ml, 사용한 흡착제의 농도는 2.5 g/l였다. 실험 과정을 종합한 흐름도는 Fig. 1에 제시했다.

흡착반응속도론은 각 원심분리관의 교반시간을

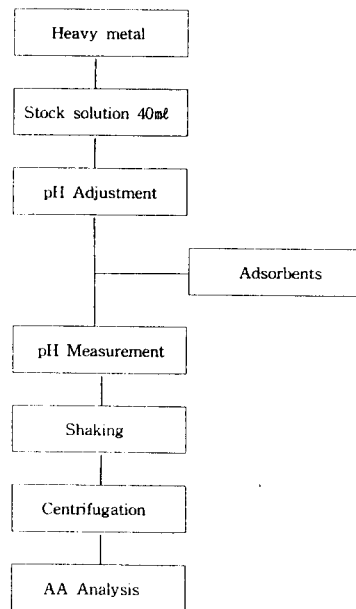


Fig. 1. Flow diagram of adsorption experiment.

Table 3. Exchangeable cation of kaolinite  
(unit:  $\mu\text{g/g}$ )

Fe	Ca	Al	Mn	Mg	K
10161	37	80989	264	780	47600

Table 4. Operating condition of atomic absorption spectrophotometer

Analyzed metal on	Operating condition	Wave length (nm)	Slit (nm)	Lamp current (mA)	Fuel gas	Support gas
Pb		217.0	1.0	5	Acetylene	Air

최대 2시간까지 다르게 하면서 수행하였다. 흡착등온선은 Pb(II) stock solution의 초기 납(II)농도를 다르게 하고 2시간씩 교반하여 흡착평형에 도달하게 하면서 수행하였다. 이들 경우에 pH는  $6.5 \pm 0.05$ , 온도는  $30^\circ\text{C} \pm 0.5$ 를 유지했다. 흡착과정에 미치는 pH의 영향을 보기 위해서 반응용액 중의 pH의 조정은 HCl과 NaOH로 조절하여 Expandable Ion Analyzer(model EA 940, Orion Research Inc.)를 가지고 측정하였다. 이 경우에 온도는  $30^\circ\text{C} \pm 0.5$ 를 유지했다. 온도의 영향을 보기 위한 온도의 조절은 항온교반기 자체 내의 온도보정기로 조절되었고, 이때 pH는  $6.5 \pm 0.05$ 를 유지했다. 공존이온이 흡착에 미치는 효과는 다른 중금속을 납과 동일한 농도로 20 ml씩 취한 후에 흡착등온선 실험에서와 같은 조건에서 수행되었다. 이상의 각 실험은 한 시료용액 당 3회씩 수행하였으며, 그 평균값을 실험데이터로 취하였다.

## 2) 회분식 탈착실험<sup>4)</sup>

탈착실험을 위해서는 2g 흡착제와 400 ml Pb(II) stock solution과의 반응혼합물을 1,000 ml 비이커에 넣고 항온교반기에서  $30 \pm 0.5$ 를 유지하면서 2시간 동안 교반시켰다. 흡착반응속도론에 관한 연구의 수행결과, 수분내에 납(II)의 흡착이 완결되어지는 것으로 보아졌기 때문에 2시간 동안 교반을 시켜 충분히 흡착평형상태에 도달하도록 하였다. 초기의 Pb(II) stock solution중의 납(II)량이 측정되었다. 흡착제는 증류수로 수세된 후에 건조되었다. 탈착 연구는 0.1 g의 흡착제 증류수로 수세된 후에 건조되었다. 탈착 연구는 0.1 g의 흡착제와 40 ml 증류수 또는 40 ml의 0.1N HCl 용액에 넣고 흡착실험의 경우와 동일한 조건으로 수행되어졌다. 또한 각 경우에 대해서 흡착되었던 납의 회수율을 조사하였다.

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 흡착 반응속도론

초기 납(II)의 농도가 25 mg/l, pH 6.5, 온도  $30^\circ\text{C}$  하에서 교반시간을 3, 5, 10, 30, 60, 120분으로 했을 때, 고령토의흡착에 의한 납(II)의 제거 실험결과

Table 5 및 Fig. 2와 같았다. 이 결과에 따르면 납(II)이 수분 내에 쉽게 고령토의 흡착 부위에 도달하여 흡착되었으며, 1시간 후에는 거의 흡착평형에 도달하였고, 이때 흡착률은 73% 정도였다. 이는 부유 상태에서 흡착제에 의한 중금속류의 흡착이 수분 또는 수시간 내에 일어난다는 다른 연구결과들과도 일치했다.<sup>4,15)</sup> 따라서 본 연구에서는 흡착실험을 위한 반응시간을 수행되는 모든 실험에서 2시간으로 하였다.

### 2. 흡착등온선

초기에 첨가한 납(II)의 농도가 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해 흡착제의 농도 2.5 g/l, pH 6.5, 온도  $30^\circ\text{C}$  하에서 교반은 2시간 동안하고, Pb(II) stock solution 중의 납(II)용액을 5 ppm에서 100 ppm까지 첨가하였을 때, 상등액 중 평형농도( $C_e$ )와 고령토 단위중량당 납(II)의 흡착량(X/M)을 구하였다. 실험결과 Table 6과 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 보면, 중금속의 초기 첨가농도가 증가함에 따라 단위흡착량은 증가하는 경향이었다. 이와 같은 결과는 음전하를 띤 시료표면에 양전하를 띤 납의 밀도가 높아짐에 따라 확산이중층의 두께가 작아져서 중금속 이온들이 Helmholtz면에 가까이 근접할 수 있게 됨으로서 흡착이 용이해지기 때문인 것으로

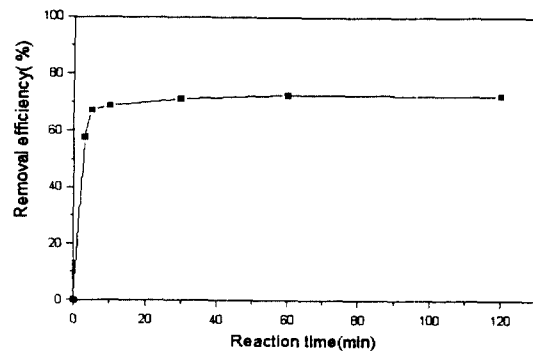


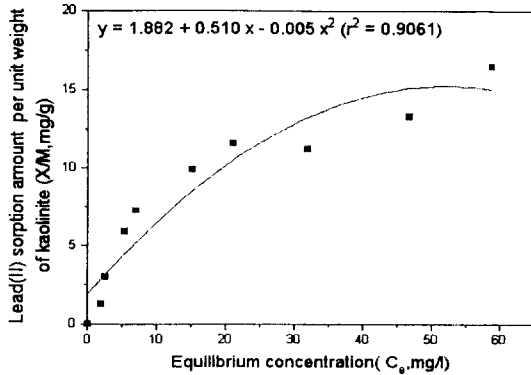
Fig. 2. Sorption kinetics of lead(II) by kaolinite under the condition of adsorbent concentration 2.5 g/l, pH  $6.5 \pm 0.05$ , temperature  $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , initial Pb(II) concentration 25 mg/l.

Table 5. Removal efficiency of lead(II) by reaction time

Reaction time(min)	0	3	5	10	30	60	120
Remaining concentration (mg/l)	25	10.58	8.21	7.81	7.20	6.86	6.92
Removal efficiency (%)	0	57.7	67.2	68.8	71.2	72.6	72.3

**Table 6.** Equilibrium concentration of lead(II) and the amount of lead(II) sorption per unit weight of kaolinite

Ce (mg/l)	0	1.91	2.55	5.27	6.90	15.18	21.12	32.01	46.81	58.89
X/M (mg/g)	0	1.24	2.98	5.89	7.24	9.89	11.55	11.20	13.28	16.44



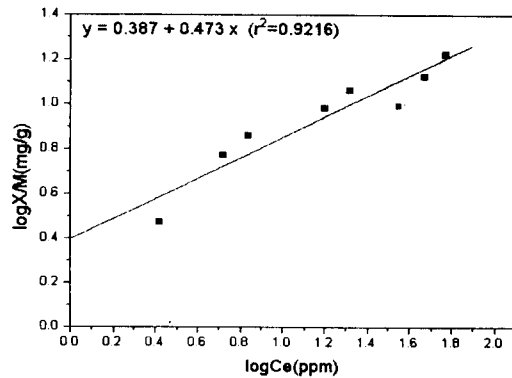
**Fig. 3.** Sorption isotherm of lead(II) by kaolinite under the condition of adsorbent concentration 2.5 g/l, pH 6.5±0.05, temperature 30±0.5°C, reaction time 2 hours.

사료된다.<sup>5)</sup> 또한 흡착등온선의 특성을 살펴보면, 흡착질의 농도가 매우 증가하게 되면 흡착량의 증가량이 감소되어 흡착등온선상에서 비선형(nonlinearity)이 관찰되는데, Brownwell 등은 흡착등온선이 비선형(nonlinearity)이 관찰되는데, Brownwell 등은 흡착등온선이 비선형(nonlinearity)이 관찰되는데, Brownwell 등은 흡착등온선상에서 비선형(nonlinearity)이 관찰되는데, Brownwell 등은 흡착등온선이 비선형으로 나타나는 이유로, 첫째는 용질에 의해 흡착부위가 많이 포화된 상태에서는 흡착부위의 에너지가 균등하지 않기 때문이며, 둘째는 용질-용질 간의 정전기적 상호반발작용때문이라고 해석하면서 최종적으로 흡착 부위의 이질성(heterogeneity) 때문이라고 결론내렸다.<sup>16)</sup> 또한 Smith 등에 의하면, 이러한 흡착은 이온교환반응이 추가되는 흡착반응임을 나타내는 것으로 흡착부위에 대해서 용질간에 경쟁적인 흡착이 일어나고, 반면에 선형(linearity)으로 나타나는 경우에는 흡착의 주원인이 흡착제에 분배(partition)되기 때문이며 용질간에 비경쟁적인 흡착이 일어난다고 한다.<sup>17)</sup>

본 실험데이터를 천연 고령토의 흡착능을 알아보기 위해서 흡착이론에 있어서의 경험식인 Freundlich식에 적용하였는데, 그 식은 다음 (2)와 같다.<sup>2)</sup>

**Table 7.** Parameters of Freundlich's equation

Freundlich's equation	1/n	k	r <sup>2</sup>
X/M=2.44 Ce <sup>0.47</sup>	0.4728	2.4379	0.9216



**Fig. 4.** Linearized Freundlich isotherm for sorption of lead(II) onto kaolinite under the condition of adsorbent concentration 2.5 g/l, pH 6.5±0.05, temperature 30±0.5°C, reaction time 2 hours.

$$\text{Log}(X/M) = \text{Log } K + 1/n \cdot \text{Log } C_e \quad (2)$$

X/M = quantity of lead(II) adsorbed per unit weight of kaolinite, (mg/g)

Ce = equilibrium concentration of lead(II) remaining in solution, (mg/l)

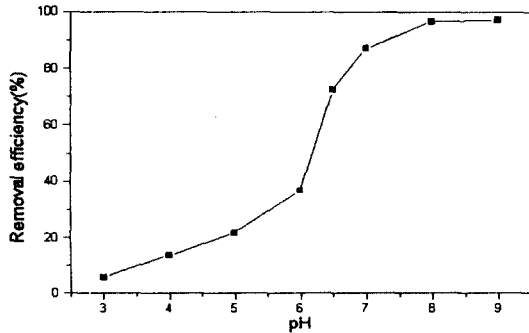
k = measure of sorption capacity

1/n = sorption intensity.

Freundlich식에 적용시켜 구한 남-고령토계의 흡착등온선은 Table 7과 Fig. 4와 같다. 일반적으로 흡착등온곡선에서 Freundlich의 흡착상수 k 값은 클수록, 1/n은 작을수록 흡착능이 좋고, 1/n 값이 0.3~0.7의 범위 내에 포함되는 경우에는 흡착이 오래 지속되므로 효과적이며, 2 이상인 경우에는 흡착이 매우 어렵다고 알려져 있다.<sup>6,18)</sup> 본 실험에서는 1/n이 0.47로 이 범위 안에 포함되므로 흡착제로서의 적용이 적당하다고 할 수 있겠다.

**Table 8.** Equilibrium concentration and removal efficiency of lead (II) by pH variation

pH	3	4	5	6	6.5	7	8	9
Ce (ppm)	23.53	21.57	19.53	15.82	6.90	4.22	0.83	0.72
Removal efficiency (%)	5.87	13.72	21.88	36.74	72.40	83.11	96.68	97.12

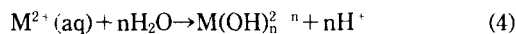


**Fig. 5.** Effect of pH on lead(II) sorption by kaolinite under the condition of adsorbent concentration 2.5 g/l, initial Pb(II) concentration 25 mg/l, temperature 30±0.5°C, reaction time 2 hours.

**3. pH의 영향**

Table 8와 그림 5에서는 고령토에 의한 납(II) 흡착에 미치는 pH의 영향에 대한 실험결과를 나타 내었다. Fig. 5에 의하면 대부분의 흡착제에 대한 중금속의 흡착의 경우처럼 납의 흡착이 낮은 pH에서 높은 pH로 갈수록 점점 증가되는 것을 볼 수 있었다. 이는 낮은 pH에서는 높은 농도로 존재하는 H<sup>+</sup> 이온이 납(II)이온과 고령토의 흡착 부위에 대해 경쟁적으로 반응하고, 높은 pH에서는 OH<sup>-</sup> 이온이 중금속에 배위되어 Pb(OH)<sup>+</sup> 상태로 존재하기 때문에 흡착질 자체의 활성도가 감소되어 흡착정도가 큰 것으로 생각된다.

pH가 증가함에 따라서 수용액 중에서의 중금속 양이온은 가수분해되어 그 결과 일련의 용해성 중금속 착화합물을 형성한다. 2가 중금속에 대한 일 반화된 가수분해식은 다음과 같다.



이 가수분해는 중금속 수산화물의 침전에 의해서 종결되는데, 이러한 침전반응은 흡착에 의해 용액 으로부터 중금속이 제거되는 것과는 구별되어야 한다. 일반적으로 수산화 착염들(e.g., MOH<sup>+</sup>)이 자유 중금속 양이온(M<sup>2+</sup>)보다 더 잘 흡착되는데 이 유는 -OH 기가 첨가됨에 따라 흡착질의 수화 전단면

**Table 9.** Effect of pH on probable solution percent composition of lead ion species<sup>†</sup> (unit: %)

pH	4	5	6	7	8
Pb <sup>2+</sup>	100	100	98	83	33
Pb(OH) <sup>+</sup>	—	—	2	17	66
Pb(OH) <sub>2</sub> <sup>o</sup>	—	—	—	—	1

<sup>†</sup> Calculated from Lindsay (1979) and Smith and Martell(1976) equilibrium constants.

(hydration sheath)의 제거나 재배열로 인해 흡착에 관여되는 자유에너지를 감소시키기 때문이다.<sup>19)</sup> 그러므로 중금속의 가수분해되는 정도는 주어진 pH에서 중금속이 흡착되는 양을 결정하는데 중요한 인자이다. 그래서 Table 9에서는 납이온이 용액 중 pH에 따라 존재하는 다양한 납이온종들을 인용하여 제시했다.<sup>20)</sup> 또다른 인자로는 그 영향이 중요하지는 않지만 낮은 pH에서는 증가된 H<sup>+</sup>로 인해, 점토 자체의 음전하를 다소 감소시켜서 납(II)의 흡착이 감소되었다고 설명할 수 있다.<sup>21)</sup> 따라서 상대적인 흡착의 친화도(relative sorption affinities)는 중성 조건하에서 커질 수 있으며, 이를 고려해서 이 실험에서는 pH 6.5가 흡착능의 평가를 위해서 선택 되어졌다.

**4. 온도의 영향**

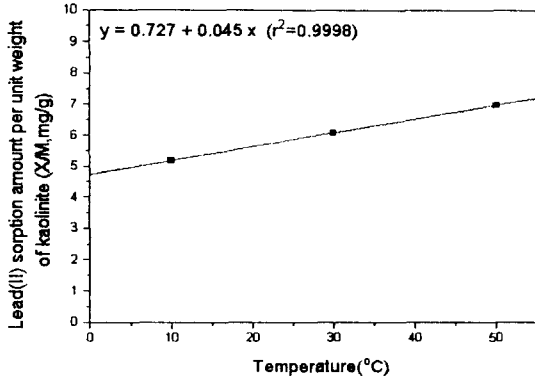
반응온도가 고령토의 흡착효율에 미치는 영향에 대해서 검토한 실험결과를 Table 10, Fig. 6에 나타내었다. 납(II)의 농도가 25 mg/l, pH 6.5, 온도 30°C 하에서 교반시간을 2시간으로 하고 실험한 결과, 납(II)이 온도변화에 따라 고령토로 흡착되는 양상은 그 영향이 작지만 온도가 증가함에 따라 흡착정도도 증가하는 경향을 보였다. 이는 고령토에 의한 납(II)의 흡착과정이 흡열반응임을 보여주는데 그 열역학적 변수는 다음과 같이 계산되어지며 그 결과는 Table 11에 나타내었다.<sup>22)</sup>

$$\Delta G^{\circ} = -RT_1 \ln K_1 \quad (5)$$

$$\Delta H^{\circ} R \left( \frac{T_3 \times T_2}{T_3 - T_2} \right) \ln \frac{K_3}{K_2} \quad (6)$$

**Table 10.** The amount of lead(II) sorption per unit weight of kaolinite by temperature variation

Temperature (°C)	10	30	50
X/M (mg/g)	5.18	6.07	6.98



**Fig. 6.** Effect of temperature on lead(II) sorption by kaolinite under the condition of adsorbent concentration 2.5 g/l, pH 6.5±0.05, initial Pb (II) concentration 25 mg/l, reaction time 2 hours.

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T_3} \quad (7)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (8)$$

T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T: 온도 (K)

K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K: T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T에서의 평형상수

R: 기체상수 (J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>)

ΔG°: 자유에너지 변화 (J·mol<sup>-1</sup>)

ΔH°: 엔탈피 변화 (J·mol<sup>-1</sup>)

ΔS°: 엔트로피 변화 (J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>)

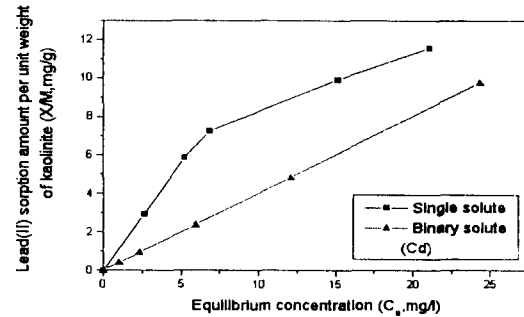
Table 11에서 계산된 엔탈피 변화(ΔH°)값이 양인 것으로 보아 흡착과정이 흡열반응임을 알 수 있었다. 일반적으로 물리흡착인 경우, 온도가 증가하면 용질의 무질서도 증가로 인해 흡착능이 감소하는데 반해, 고령토의 흡착능은 온도가 증가함에 따라 흡착정도가 다소 증가하는 것으로 보아 물리흡착과 함께 일종의 이온교환에 의한 화학흡착이 병행되는 것으로 사료된다.<sup>23)</sup>

### 5. Zn, Cd의 공존효과

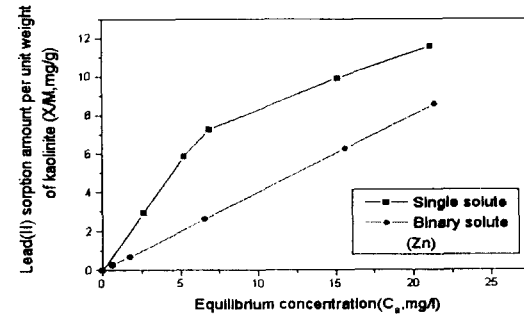
Fig. 7와 Fig. 8에서 보면 아연이나 카드뮴이 납과

**Table 11.** Thermodynamic parameters at different temperatures

Temperature (°C)	ΔG° (kJ·mol <sup>-1</sup> )	ΔH° (kJ·mol <sup>-1</sup> )	ΔS° (kJ·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
10	-0.1702		
20	-1.0597	27.26	0.0968
30	-26674		



**Fig. 7.** Effect of coexisting Cd(II) on sorption of lead (II) onto kaolinite.



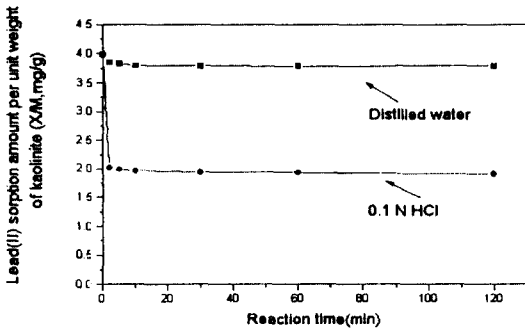
**Fig. 8.** Effect of coexisting Zn(II) on sorption of lead (II) onto kaolinite.

동일한 농도로 용액중에 공존하는 경우, 납의 흡착 등온선이 현저하게 감소하는 양상을 보이는 것으로 보아 화산산 고령토의 경우에 일어나는 흡착반응이 경쟁적인 흡착반응임을 확인할 수 있었다. 이는 용질이 흡착제에 분배된다기 보다는 흡착부위에 용질이 흡착되는 비교적 강한 용질의 uptake가 일어난다고 생각된다.<sup>17)</sup> 그리고 납이온과 아연이온이 공존하는 경우와 납이온과 카드뮴이온이 공존하는 경우를 비교해 보면, 두 경우 납에 대한 흡착등온선이 유의한 차이를 나타내지 않았다(p<0.05). 이는 이온반경이 작을수록 흡착제 공극의 표면으로의 접근이 용이해져서 흡착이 더 잘된다는 흡착이론을 적



**Table 12.** Desorption kinetics of kaolinite using different desorption solvents

Desorption solvent	Reaction time (min)							Recovery efficiency (%)
	0	2	5	10	30	60	120	
0.1 N HCl X/M (mg/g)	3.986	2.018	1.986	1.966	1.938	1.930	1.910	52.08
Distilled water X/M (mg/g)	3.986	3.846	3.826	3.790	3.782	3.778	3.782	5.12



**Fig. 9.** Desorption kinetics of kaolinite under the condition of adsorbent concentration 2.5 g/l, temperature  $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , initial Pb(II) concentration 3.986 mg/g.

용하면, 수화반경이  $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+}$ 은 0.426 nm이고,  $\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}$ 은 0.430 nm로, 수화반경이 더 작은  $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+}$ 가 흡착되기 우수하므로 납(II)과 더 경쟁적으로 흡착을 해야한다. 하지만,  $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+}$  간에 상호작용하는 힘이 흡착제와  $\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+}$  간에 상호작용하는 힘보다 약해서  $\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+}$ 의 흡착력을 저하시킨다.<sup>24)</sup> 따라서 두 요인이 복합적으로 작용해서 두 흡착등온선 간에 차이를 보이지 않는 것으로 판단된다.

**6. 탈착 연구**

Table 12과 Fig. 9에서는 반응시간에 경과함에 따라 진행되는 단위흡착제량당 탈착량과 탈착평행에 도달했을 때의 회수율을 나타내었다. 납이 흡착된 고령토를 가지고 2시간동안 교반하여 탈착평행에 도달하였을 때, 증류수에서는 단지 5.12%의 탈착이 일어났고, 반면에 0.1N HCl에서는 52.08%의 탈착이 관찰되었다. 낮은 pH에서는  $\text{H}^+$ 의 농도가 높기 때문에  $\text{H}^+$ 과  $\text{Pb}^{2+}$  사이에 경쟁이 일어나서 흡착되었던  $\text{Pb}^{2+}$ 이 떨어져나온 것으로 생각되며, 여기서 이온교환반응에 의해서 탈착이 일어난 것으로 사료된다. 이는 극도의 산성하에서 중금속은 용액으로 완전히 방출된다는 보고와도 일치한다.<sup>4)</sup>

**V. 요약 및 결론**

본 연구에서는 전라남도 화순산 천연 고령토의 납(II) 흡착특성을 알아보기 위해서 회분식 흡착실험과 탈착실험을 수행하였다. 흡착실험에서는 흡착 반응속도론, 흡착 등온선, 그 외 다른 인자들(pH, 온도, 다른 중금속이온의 공존)이 고령토의 납(II) 흡착에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 고령토가 흡착제로 실생활에 이용될 때, 재활용 가능성을 검토해 보기 위해서 탈착실험을 수행하였다. 본 연구의 주요결과는 다음과 같다.

1. 반응시간의 경과에 따른 고령토의 납(II) 흡착 실험을 수행한 결과, 납(II)이 수분내에 고령토의 흡착 부위에 접근하여 1시간 후에는 거의 흡착평형상태에 도달하였으며, 이때의 흡착률은 73% 정도였다.

2. 납의 평형농도(Ce)와 고령토 단위중량당 납(II)의 흡착량(X/M)을 Freundlich 식에 적용하여 흡착 상수를 구한 결과, 흡착능의 척도인 k는 2.44였고, 흡착강도  $1/n$ 은 0.47로 이었다. 흡착강도의 값이  $0.3 \rightarrow 0.7$ 범위내에 포함될 때, 흡착은 오래 지속되므로 고령토의 흡착능은 효과적이라고 판단된다.

3. 고령토의 납(II)흡착에 미치는 pH의 영향을 살펴본 결과, pH가 3에서 9로 증가함에 따라 고령토에 납(II)에 대한 제거율은 6%에서 97%로 점점 증가하였다. 그리고 고령토의 납(II) 흡착에 미치는 온도의 영향은 온도가 10, 30,  $50^\circ\text{C}$ 로 증가할수록 고령토 단위중량당 납(II)의 흡착량(X/M)은 5.18, 6.07, 6.98로 소량 증가하였다.

4. 고령토 단위중량당 납(II)의 흡착량(X/M)은 용액 중에 단일 용질로 납이 존재하는 경우보다 카드뮴(II)과 아연(II)이 각각 납과 동일한 농도로 공존할 때 감소하였다. 그러나 카드뮴과 아연이 공존할 때의 흡착 등온선간에서는 차이를 보이지 않았다( $p < 0.05$ ).

5. 일정량의 납이 흡착된 고령토를 가지고 2시간 동안 교반하여 탈착실험을 수행한 결과, 탈착용매로

증류수를 사용한 경우에는 남이 단지 5.12% 탈착되었고, 반면에 탈착용매로 0.1 N HCl를 사용한 경우에는 남이 52.085% 탈착되었다.

### 참고문헌

- 1) S. E. Manahan : Environmental Chemistry, 4th ed., Lewis Publishers, Inc., pp. 146-157, 1990.
- 2) 이성홍, 박상욱, 박상원 : 계겹질의 중금속처리에 관한 연구", 한국폐기물학회지, 제10권, 제3호, pp. 379-385, 1993.
- 3) W. J. Weber : Physicochemical Processes for Water Quality Control, pp. 204-273, John Wiley & Research, Vol. 64, No. 7, pp. 852-857, 1992.
- 4) N.C. Das and M. Bandyopadhyay : Removal of Copper(II) Using Vermiculite, Water Environment Research, Vol. 64, No. 7, pp. 852-857, 1992.
- 5) 김성수 : 천연 Zeolite를 이용한 중금속 흡착제의 개발, 경북대 석사 학위 논문, 1990.
- 6) 이진식, 이정재, 최정, "폐수처리제로서의 zeolite", 한국환경농학회지, 제6권, 제2호, pp. 46-52, 1987.
- 7) 노혜란 : 국내산 점토에 의한 Pb(II) 및 Zn(II)의 흡착특성에 관한 연구, 한양대학교 석사학위논문, 1989.
- 8) 한국광물학회 : 산업소재광물, pp. 9-18, 1987.
- 9) J. K. Mitchell : Fundamentals of Soil Behavior, pp. 78-88, John Wiley & Sons, Inc., 1967.
- 10) S. B. Haderlein and R. P. Schwarzenbach : Adsorption of Substituted Nitrobenzenes and Nitrophenols to Mineral Surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27, No. 2, 1992.
- 11) Y. C. Li and G. Gupta : Adsorption/Desorption of Hydrocarbons on Clay minerals, *Chemosphere*, Vol. 28, No. 3, pp. 627-638, 1994.
- 12) 신희덕 : 점토광물의 정제와 활용기술, 산업연구원, pp. 46-76, 1983.
- 13) 한국자원연구소 : 점토물질의 오염물질이동 차단능력 및 개선연구(I), 과학기술처, 1993.
- 14) Varian Techtron Pty. Ltd. : Analytical Methods for Flame Spectroscopy, p. 39, 1985.
- 15) W. P. Inskeep and J. Baham : Adsorption of Cd (II) and Cu(II) by Na-Montmorillonite and Low Surface Coverage, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 47, pp. 660-665, 1983.
- 16) B. J. Brownawell, H. Chen, J. M. Collier, and J. C. Westall : Adsorption of Organic Cations to Natural Materials", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, No. 8, pp. 1234-1241, 1990.
- 17) J. A. Smith, P. R. Jaffe, and C. T. Chiou : Effect of Ten Quaternary Ammonium Cations on tetrachloromethane Sorption to Clay from Water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, No. 8, pp. 1167-1172, 1990.
- 18) M. C. Carter, W. J. Weber, and K. P. Olmstead : Effects of Background Dissolved Organic Matter on TCE Adsorption by GAC, *J. AWWA*, pp. 81-91, 1992.
- 19) H. A. Elliott, M. R. Liberati, and C. P. Huang : Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils, *J. Environ. Qual.*, Vol. 15, No. 3, pp. 214-219, 1986.
- 20) R. D. Harter : Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, Zinc, and Nickel, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, pp. 47-51, 1983.
- 21) R. A. Alberty : Physical Chemistry, 7th ed., pp. 127-146, John Wiley & Sons, Inc., 1987.
- 22) J. G. Miragaya and A. L. Page : Influence of Exchangeable Cation on the Sorption of Trace Amounts of Cadmium by Montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 41, pp. 718-721, 1977.
- 23) 김병화 : 국산 천연 제올라이트를 이용한 폐수중의 중금속 제거에 관한 연구, 한양대학교 석사학위논문, 1987.
- 24) M. A. F. Garcia, J. R. Utrilla, J. R. Gordillo, and I. B. Toledo : Adsorption of Zinc, Cadmium, and Copper on Activated Carbons Obtained from Agricultural By-products, *Carbon*, Vol. 26, No. 3, pp. 363-373, 1988.