

## 제주 송이(Scoria)를 이용한 중금속 흡착에 관한 연구

이민규 · 서근학  
부산수산대학교 화학공학과  
(1995년 8월 8일 접수)

### Study on Adsorption of Heavy Metal Ions by Cheju Scoria

Min-Gyu LEE and Kuen-Hack SUH

Dept. of Chemical Eng., National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

(Manuscript received 8 August 1995)

This study was conducted for the efficient utilization of a scoria, which is abundantly found in Cheju island, as adsorbent and the scoria was examined for its performance in clarification of adsorption of heavy metal ions.

The order in heavy metal ions adsorbed on scoria was;  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ag^{+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Cr^{6+}$ . This tendency was relatively consistent with the decreasing order of radius of hydrated metal ion. Also, the smaller scoria size and the larger amounts of scoria showed higher removal efficiency for heavy metal ions. The same scoria size showed more effective removal efficiency for heavy metal ions at lower initial concentration than at higher initial concentration. The adsorption abilities of original scoria and chemically treated scoria were compared.

Adsorption isotherm of scoria was generally obeyed to Freundlich formula than Langmuir formula and Freundlich constant,  $1/n$  was obtained in the range of 0.2~0.4.

**Key words** : scoria, heavy metal ion, adsorption, adsorption isotherm

#### 1. 서 론

최근 공업의 발달로 인하여 공장 폐수 및 도시 하수에 의한 수질오염 문제가 심각해지고 있어 이에 대한 시급한 대책이 요구되고 있다. 우리 나라에서는 1960년대 초부터 수질오염 방지의 필요성이 제기되었으며, 최근에는 많은 연구자들에 의해 날로 심각해져 가는 환경오염에 대한 효율적이고 경제적인 환경 보존과 오염 방지 대책을 강구함과 동시에 처리 방법의 개선 및 개발을 위한 노력이 이루어지고 있다.

수질오염은 유기물에 의한 오염과 카드뮴 등과 같은 유독성 무기질에 의한 오염이 일반적이다. 이와 같은 중금속이 함유된 오염된 폐수를 처리하

는 방법에는 미생물을 이용하는 생물학적 처리 방법과 산·알칼리를 이용하는 화학적 처리 방법, 중화 침전법, 응결 침전법, 황화 침전법, 이온 정선법, 흡착법, 그리고 이온교환수지법 등이 있으며, 모두가 실용 가능한 방법들이나 처리 시간이 길고 슬러지의 양이 많은 것이 단점으로 지적되고 있다 (Thomas, 1989).

생물학적 처리법으로는 최근 활성슬러지법 및 고정생물막법 등을 이용하여 Cu, Pb, Cr, Cd, Hg 등의 중금속 이온이 미생물에 미치는 영향에 관한 연구 (Hogler, 1993; Chang et al., 1986)가 보고되고 있으나, 폐수 중의 중금속 농도가 특정 농도 이상인 경우에는 미생물에 독성을 일으켜 미생물의 활성이 저하되거나 사멸되어 실제적인 처리법으로 응용

하기에는 여러 가지 문제점을 안고 있다.

최근에는 용존이온을 수산화물 등으로 응집 침전시키는 방법이 많이 사용되고 있으나, 침전물을 완전히 침강시켜야 하므로 상당히 큰 침전층과 다량의 응집제가 필요하고 생성슬러지량이 현저하게 많아지며, 시간에 따라 폐수의 양이 달라지거나 농도 변화가 있을 경우에는 응집제의 투입량을 조절해야 하고 침전제에 따라 여러 종류의 가용성 착이온을 형성하는 경우가 있어 이를 완전히 제거하기가 어려운 문제점이 있다 (Breck, 1974; Schreeder, 1977).

흡착법의 경우에는 흡착제로서 활성탄, 실리카겔, 활성알루미나 및 이온교환 수지 등이 널리 사용되고 있는데, 이들은 물리화학적인 폐수 처리에 많이 사용되고 있으나 가격이 고가이기 때문에 흡착 처리 능력이 우수함에도 불구하고, 일반적으로 대량 소비가 되지 않고 특수한 경우에만 이용되고 있어 풍부하고 손쉽게 구할 수 있으면서도 가격이 저렴하고 경제적인 재료의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다 (Weber and Morris, 1963; Murakami et al., 1981). 일반적으로 흡착제의 구비 조건은 무게가 가볍고 쉽게 파괴되지 않을 정도의 강도를 가져야 할 뿐 아니라, 미생물 및 다른 물질이 부착될 수 있는 충분한 표면적이 있어야 하고, 가격이 저렴해야 한다. 이러한 점을 고려할 때, 제주도 전지역 특히 기생 화산 지역에 널리 산재해 있는 송이(scoria)는 화산이 폭발할 때 분출된 여러 물질 가운데 다공질의 화산암, 화산모래, 기타 화산회 등이 혼합되어 있어 이러한 요건을 충족시킬 수 있는 흡착제로 기대된다.

이에 따라 최근 무연탄, 활성탄, 규조토, 모래, 제올라이트 등 많은 매질을 이용한 폐수 처리에의 적용 여부에 관한 연구 (Murakami et al., 1981), 동물 및 식물질 재료 즉, 생물질재료를 흡착제로 이용하여 수중에 함유되어 있는 중금속류를 제거하는 연구 (Kimura et al., 1986; Larsen and Schierup, 1981; Miyamoto et al., 1978; Randal et al., 1978; 정 외, 1993) 및 발효 산업으로 부터의 부산물이나 잉여슬러지 등의 폐 biomass를 이용하는 연구 (안과

서, 1995) 등이 이루어지고 있다. 그 결과 처리 방법에도 있어서도 상당히 개선된 동시에 새로운 조작과 공정의 개발이 실용화되었지만 송이를 이용한 폐수 처리에 관한 연구로는 송이가 용존성 부유물의 제거보다는 잔류성 부유물의 제거에 더 효과적이며, 연탄재를 매질로 사용한 경우 보다 제거 능력이 양호하다고 한 Kang 외 (1990)의 연구 보고와 Lee 외 (1992)에 의해 행해진 송이를 여과 매질로 한 여과 속도에 관한 연구 이외에는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 송이의 특성을 이용하여 여러 가지 중금속 이온을 함유한 폐수 중의 중금속 흡착제거능을 살펴봄으로써 화산 지역이라는 제주의 지형학적 특성 때문에 다량 산재해 있고 부존 천연자원의 활용이라는 측면에서 상당한 관심이 되고 있는 송이를 흡착제로서의 사용 가능성을 검토해 보고자 하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험재료

본 실험에서 흡착제로 사용한 송이는 제주도 북제주군 한림읍 상명리 망오름에서 채취한 것이었다. 채취한 송이를 물로 수회 세척한 후 이것을 105℃에서 일정 시간 동안 건조시켜 수분을 제거하고, 송이의 입자 크기를 100/170, 170/200 및 200/+ mesh의 크기로 분류하여 사용하였다.

본 실험에는 중금속 이온  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  및  $Cr^{6+}$ 를 사용하였으며, 모두 특급 시약을 사용하였다. 중금속 이온 용액의 조제에는  $Cu^{2+}$ 는 황산염을,  $Cr^{6+}$ 는 크롬산칼륨 ( $K_2CrO_4$ )을, 그리고 기타 이온들은 모두 질산염을 사용하여 각각의 금속 이온에 대해 stock solution을 만든 다음 이것을 적절히 희석하여 사용하였다.

### 2.2 송이의 물리화학적 특성

**Table 1. Physical properties of scoria**

Water absorptivity, %	Porosity (apparent), %	Specific weight, g/cm <sup>3</sup>
25.3	35.4	0.9~1.2

**Table 2. Chemical properties of scoria (%)**

Ig. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	Chloride
0.48	45.68	22.68	13.6	10.5	4.13	0.4	0.41

KSF2529-'86 및 2534-'87에 의거 시험한 송이의 물리적 특성을 Table 1에, KSF2529-'86에 의거 시험하여 얻은 송이의 화학적 성분을 Table 2에 나타내었다. Table 1에서 보여지는 바와 같이 송이는 비중량 (specific weight)이 0.9~1.2 g/cm<sup>3</sup>으로서 일반적인 모래의 비중량 1.60~1.70 g/cm<sup>3</sup>에 비하여 가벼운 매질이며, 흡수율은 25.3%로서 모래의 흡수율 0~2%와 비교할 때 상당히 높을 뿐만 아니라 기공율도 크다. 또한 송이의 주성분은 Table 2에서 보여지는 바와 같이 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로서 그 구성 성분의 함량은 다르지만 모래 및 연탄재와 비슷한 성분들로서 구성되어 있다. 이들 화학 성분 중 SiO<sub>2</sub>는 흡착제로, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 및 MgO 등은 응집제 및 중화제로 작용할 수 있는 성분들이나 이들이 폐수 처리시에 그러한 작용을 실제로 할 수 있는지는 정확히 알 수 없지만, 송이는 화산이 폭발할 때의 고열에서 소성된 소성체이므로 흡수성이 강하고, 다공성이면서도 소정의 강도를 가지고 있어 여과 처리의 입상 매질 및 흡착제로서 뿐만 아니라 미생물막 고정상을 형성하는 매체로서도 적합할 것으로 사료된다.

### 2.3 송이의 산·알칼리 처리

산 처리 방법은 7% HCl에 시료를 넣고 80°C에서 15시간 동안 반응시킨 후 물로 중성이 될 때까지 세척하였다. 이를 증류수에서 30~40분간 끓인 후 여과하여 건조하였다.

알칼리 처리 방법은 2N-NaOH에 송이 시료를 넣고 80°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 여과하였다. 이 과정을 5회 반복한 후 1N-NaCl과 0.1N-HCl 혼합 용액으로 중화시켜 여과한 뒤 물로 3~4회 세척하

고 여과하여 건조시켰다.

### 2.4 실험장치 및 방법

본 연구에서는 500 ml 삼각 플라스크를 반응기로 사용하여 먼저 일정량의 미처리 혹은 화학 처리한 송이 시료를 채운 다음, 일정 농도의 중금속 이온 용액 250 ml를 가해 교반하면서 회분 실험을 행하였다. 송이의 크기를 100/170, 170/200, 200/+ mesh로 변화시키고 송이의 양을 2.5, 5, 10, 15 및 20 g로 변화시킬 경우에 따른 제거 효율을 검토하였으며, 송이를 화학 처리한 경우에 따른 제거 효율의 영향을 살펴보기 위해 산 (HCl) 및 알칼리 (NaOH)로 처리하여 실온에서 실험을 행하였다. 반응 중에 반응기내의 반응물이 균일하게 섞이고 물질 전달 저항이 없게끔 교반기를 이용하여 충분히 교반시켰다.

시료의 채취는 일정 시간 간격마다 2 ml 정도씩 채취하였으며, 채취된 시료는 원심분리기 (Hanil Model HA-500)로 약 8,000 rpm에서 5분 동안 원심분리한 후 상등액을 원자흡광광도계 (Model Pye unicam SP9)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 중금속 이온에 대한 제거 효율

미처리 송이에 의한 각 중금속 이온들에 대한 제거능을 Fig. 1에 나타내었다. 이때 각 중금속의 초기농도는 30 g/m<sup>3</sup>, 송이량은 10 g, 송이 입자크기는 170/200 mesh를 사용하였다. 그림에서 보여지는

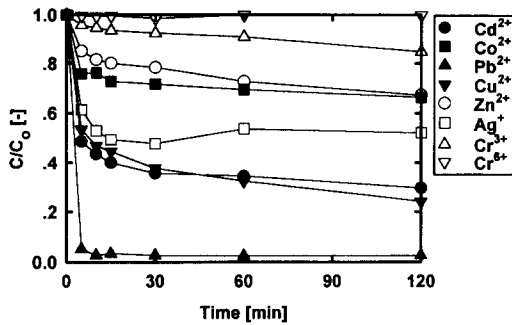


Fig. 1. Changes in the ratio of bulk concentration to initial concentration with time (scoria size: 170/200 mesh, amounts of scoria: 10 g).

바와 같이 각 중금속 이온들의 제거율은 Pb²⁺의 경우가 가장 높은 것으로 나타났으며, Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Ag⁺ > Co²⁺ > Zn²⁺ > Cr³⁺ > Cr⁶⁺의 순으로 나타났다. 이는 수화 이온의 반경이 작아지는 순서와 대체로 잘 일치하였으며, 일반적으로 수화 이온 반경이 작아짐에 따라 이온흡착량이 커지며 수화 이온의 반경이 커짐에 따라 3차원 구조 내로 들어가지 못하고 표면에서만 흡착이 일어남으로써 제거율이 낮아지는 것으로 생각되었다 (Volesky, 1990).

### 3.2 송이의 크기 및 양에 따른 영향

송이의 크기 및 양을 변화시킬 경우에 중금속 이온의 제거능을 살펴보기 위하여 송이의 크기를 100/170, 170/200 및 200/+ mesh의 3분류로 변화시키고 송이의 양을 각각 2.5, 5, 10, 15 및 20 g로 달리한 실험 결과를 Fig. 2~4에 나타내었다. 송이의 입자크기를 일정하게 하고 송이의 양을 달리 하였을 경우 Fig. 2와 3에서 보여지는 바와 같이 송이의 양이 증가할수록 제거율은 증가함을 알 수 있었다. 송이의 양을 일정하게 하고 송이의 입자 크기를 달리 하였을 경우는 Fig. 4에서 보여지는 바와 같이 송이 입자의 크기가 작아질수록 제거율은 증가함을 보이는데 이는 송이 입자의 크기가 작아질수록 흡착 표면적이 증가하기 때문에 기인되는 것으로 생각된다. 또한, 송이의 중금속 흡착 과정은 액측에서의 물질 전달과 입자 내로의 세공

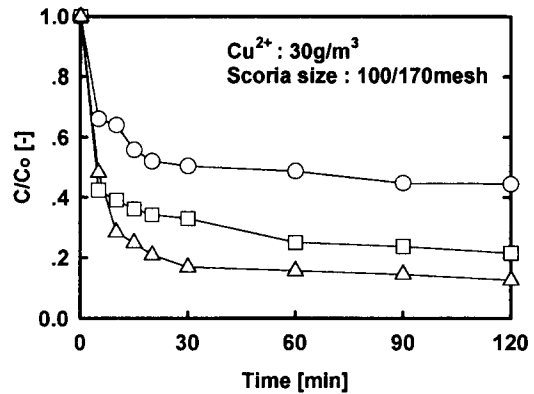


Fig. 2. Changes in the ratio of bulk concentration to initial concentration with time (amounts of scoria: ○; 10 g, □; 15 g, △; 20 g).

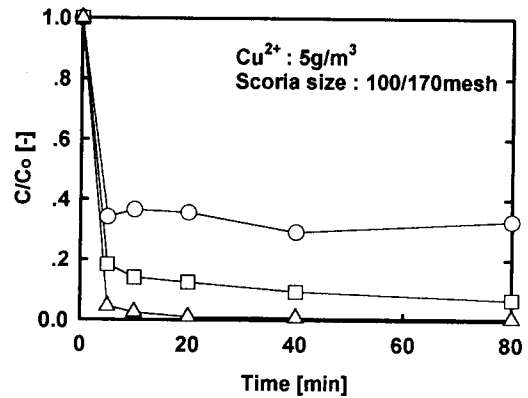


Fig. 3. Changes in the ratio of bulk concentration to initial concentration with time (amounts of scoria: ○; 2.5 g, □; 5 g, △; 10 g).

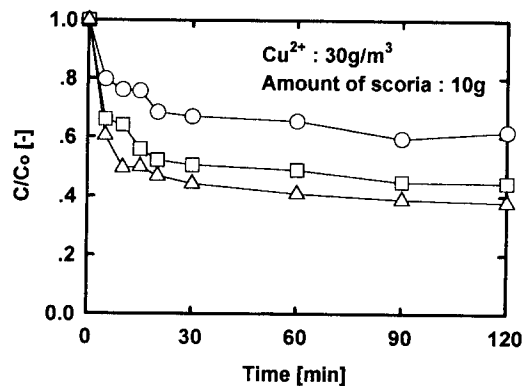


Fig. 4. Changes in the ratio of bulk concentration to initial concentration with time (scoria size: ○; 100/170 mesh, □; 170/200 mesh, △; 200/+ mesh).

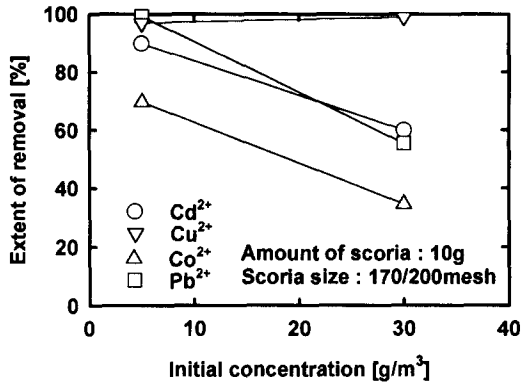


Fig. 5. Effect of initial concentration on extent of removal.

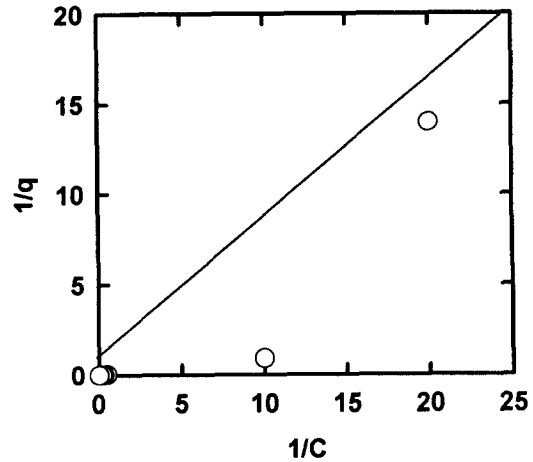


Fig. 7. Langmuir isotherm of Cu<sup>2+</sup>.

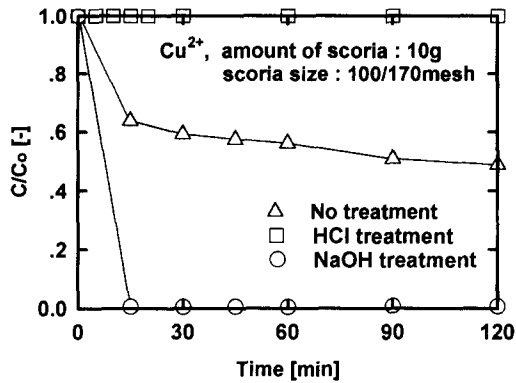


Fig. 6. Changes in the ratio of bulk concentration to initial concentration for chemical treatment.

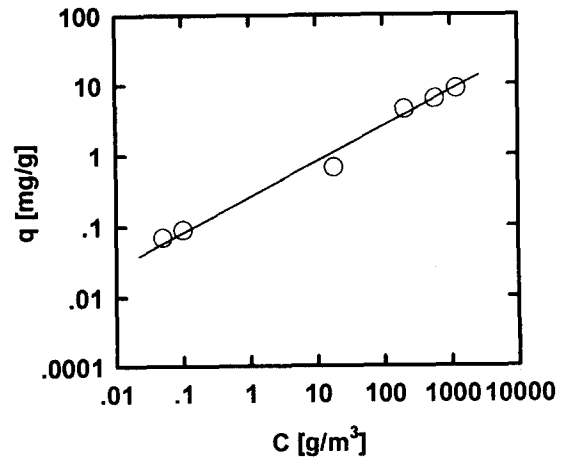


Fig. 8. Freundlich isotherm of Cu<sup>2+</sup>.

확산 및 흡착 반응의 3단계로 생각할 수 있는데, 흡착 반응은 일반적으로 빠르게 일어나고 실험에서 충분한 교환을 하기 때문에 흡착 속도는 물질 전달 및 흡착 반응보다는 세공 확산이 지배할 것으로 생각되었다. Fig. 5는 중금속의 초기 농도 변화에 따른 중금속 제거율의 영향을 살펴 본 결과로써 그림에서 보여지는 바와 같이 초기 농도가 높아지면 제거율은 감소하였다.

### 3.3 화학 처리에 따른 제거율의 영향

천연 송이는 대체로 그 구조 내에 불순물이 부착되어 있으므로 인하여 흡착 부위의 일부가 방해되기 때문에 충분한 흡착능을 나타낼 수 없을 것

으로 생각되어져 묽은 산이나 알칼리 용액으로 처리하여 불순물을 제거함으로써 흡착능이 향상될 수 있을 것으로 기대되었다. 따라서 송이를 화학 처리 한 경우에 있어서 제거 효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 산 및 알칼리 처리하였을 경우의 Cu<sup>2+</sup>의 제거율을 살펴 본 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 그림에서 보여지는 바와 같이 송이를 알칼리 처리하였을 경우는 제거능이 향상되었는데 이는 송이 표면의 교환성 음이온의 증가에 의해 양이온의 중금속에 대한 흡착능이 향상된 것으로 생각된다. 그러나, 송이를 산 처리하였을 경우에는 오히려 흡착 제거능이 감소하였는데 이는 송이를 산 처리

할 경우 송이는 HCl의 작용에 의해 H-type으로 이온교환이 일어났기 때문으로, 또한 일부는 시료 중의 불순물이 HCl 용액의 작용에 의하여 다른 종류의 광물로 변질되거나 또는 송이 구조 자체가 변형됨에 인한 것으로 생각되어진다. 따라서 송이는 NaOH 또는 NaCl 용액 등에 의한 알칼리 처리가 효과적인 것으로 생각되었다.

### 3.4 흡착등온식

송이에 의한 중금속 흡착이 Langmuir 흡착식 및 Freundlich 흡착식 중에서 어떠한 흡착식을 따르는지를 알아보기 위하여 Fig. 7에 Langmuir 등온흡착식을, Fig. 8에 Freundlich 등온흡착식을 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 Langmuir 등온흡착식 보다는 Freundlich 등온흡착식이 더 좋은 직선 관계를 나타내므로 송이에 의한 중금속 흡착은 Langmuir 등온식 보다는 Freundlich 등온식에 더 잘 만족하는 것으로 생각되었다. Fig. 8에서 기울기와 절편으로부터 상수를 구한 결과 Freundlich식에 대해 상수  $k=4.68E-2$ ,  $1/n=0.39$ 이었으며, 상관 계수는 99%로 얻어졌다. 일반적으로 Freundlich 흡착식에 있어서  $1/n$ 의 값이 0.1~0.5 범위에서는 흡착이 잘 일어나고, 2 이상이면 흡착이 어려운 것(北川, 1978)으로 알려져 있는데, 송이의 경우  $1/n=0.39$ 로 얻어지므로 송이는 중금속 흡착제로서의 이용 가능성이 있는 것으로 사료되나 경제적 관점에서 보다 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

제주도내에 널리 분포되어 있는 송이를 부존자원의 활용 측면에서 폐수 처리 방법 중의 하나인 흡착법에서 흡착제로서 가능성을 살펴보기 위하여 송이의 크기 및 양, 송이의 화학적 처리, 용액의 종류를 달리하여 실험을 행하였다. 송이에 의한 중금속 이온들의 제거 효율은  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} >$

$Ag^{+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Cr^{6+}$ 의 순으로 나타났다. 이는 수화 이온 반경이 작아지는 순서와 비교적 잘 일치하였다. 흡착제로서 송이의 크기가 작아질수록, 양이 많을수록 중금속 이온에 대한 제거 효율이 향상되었으며, 송이를 알칼리 처리한 경우에는 미처리 송이에 비해 제거율이 향상되었지만 산 처리한 경우에는 오히려 제거 효율이 감소하였다. 송이에 의한 흡착은 Freundlich 흡착등온식에 의해 잘 설명될 수 있었으며, 본 실험의 결과로는 송이가 중금속 흡착제로서 이용 가능성이 있는 것으로 판단되었다.

## 참 고 문 헌

- 강영주, 오태문, 이민규, 1990, 濾過法에 있어서 濾材(송이) 크기에 따른 褐藻類 抽出 廢水의 處理效果, 제주대학교 논문집, 30, 119~124.
- 안갑환, 서근학, 1995, 폐효모에 의한 중금속 제거에 관한 연구, Theories and Applications of Chem. Eng., 1(2), 841~844.
- 이민규, 강정환, 강영주, 1992, 감태폐수의 송이 여과층 높이에 따른 여과속도와 용량인자에 관한 연구, 화학공학, 30(6), 731~737.
- 정석희, 감상규, 이민규, 1993, 생물질재료에 의한 중금속 흡착에 관한 연구, 한국환경과학회지, 2(4), 357~365.
- 北川陸夫, 1978, 活性炭處理技術と管理, 日本工業新聞社, 51 pp.
- Breck, D.W., 1974, Zeolite molecular sieves, John Wiley & Sons, New York.
- Chang, S.Y., J.C. Huang and Y.C. Liu, 1986, Effects of cadmium (II) and copper on a biofilm system, J. of Environ. Eng., 112(1), 94~104.
- Hogler, H., E. Ralf and R.D. Wilken, 1993, Accumulation of mucury (II) and methyl mucury by microbial biofilms, Wat. Res., 27(2), 237~242.
- Kimura, M., H. Yamashita and J. Komata, 1986,

- Use of green tea as an adsorbent of several metal ions in water, *Bunseki Kagaku*, 35, 400~405.
- Larsen, V.J. and H.H. Schierup, 1981, The use of straw for removal of heavy metals from waste water, *J. Environ. Qual.*, 10, 188~193.
- Miyamoto, T., M. Sugitani, H. Ito, T. Kondo and H. Inakaki, 1978, Interaction of wool keratine and its derivatives with heavy metal ions, I. Preparation and properties of crosslinked keratine gels, *J. of Soc. Fiber Sci. Tech., Japan*, 34, T16~T23.
- Murakami, Y. et al., 1981, New developments in zeolite science and technology, *Proceedings of 7th International Zeolite Conference*, Tokyo, August 17~22.
- Randall, J.M., R.L. Bermann, V. Garrett and A.C. Weiss Jr., 1974, Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions, *Forest Proc. J.*, 24, 80~84.
- Schreeder, E.D., 1977, *Water and wastewater treatment*, McGraw-Hill, New York.
- Thomas, E.H. and P.D. Drew, 1989, Metal finishing and processing, *WPCF*, 61(6), 897~901
- Volesky, B., 1990, *Biosorption of metals*, CRC press, 11 pp.
- Weber, W.J. Jr. and J.C. Morris, 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. of San. Eng. Div., ASCE* 89, SA2, 31~40.