

맥반석과 점토로 성형한 흡착제에 의한 수중의 중금속 흡착

연익준 · 김광렬
충북대학교 환경공학과

Adsorption of Heavy Metals by the Mixture of Macbansuk and Clay

Ik-Jun Yeon · Kwang-Yul Kim

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

Abstract

According to the fact that Macbansuk and clay are very porous, we produced combined adsorbent and we investigated the removing capacity of adsorbent to toxic heavy metal(Pb, Cu) in the single and mixed solution.

Then the experimental parametars were pH, reaction time and amount of adsorbent. And we studied possibility of adsorbent by applying to the Freundlich isotherm.

As raising the pH of single and mixed solution in range 2~5, the maximum adsorption capability was investigated in range 3~4. When reaction time was changed to 120min, the rise of adsorption capability was slight after 100min. Futhermore, in amount of adsorbent range 0.5~3g, the adsorption capability of heavy metal decreased a little as amount of adsorbent increased. When Cu and Pb were applied to Freundlich isotherm, $1/n$ were 0.291 and 0.513 respectively. In case of mixed solution with both, $1/n$ value was 0.614.

In this study, we concluded that the combined adsorbent treated toxic heavy metal is possible under 100 ppm of its concentration.

I. 서 론

물은 자연에 존재하는 가장 풍부한 물질 중의 하나로, 동식물의 생체를 구성하는 중요한 성분이고 생태계의 기능을 유지시켜준다. 오늘날 산업화와 도시화로 인해 용수의 수요는 증가하고 있으나, 가중되는 수질 오염등으로 인하여 양적이나 질적인 면에서 국민 경제와 보건에 위협을 주는 등 여러 가지 사회 문제를 야기시키고 있다.

특히 수질 환경에 있어서 중금속의 영향은 수생

생물과 먹이사슬을 통하여 축적됨으로써 인체에 커다란 해를 끼치며 환경농도의 증가로 인한 독성 문제는 공해병을 초래하고 있다¹⁾.

그 중, Pb는 중금속 오염으로 인한 가장 오래된 공해물질로 주된 발생원은 자동차 배기가스이며, Greenland 빙하에 대한 Pb의 분석 결과는 산업 혁명 이후 그 농도가 지속적으로 증가하였음을 보여 주고 있으며, Cu는 산업분야에서 가장 보편적으로 쓰이는 금속의 하나로 전기제품이나 합금, 주물, 송배수관, 가스관, 주방용품, 화폐, 화학약품 등의

용도로 사용되고 있다.

이러한 중금속의 배출원은 연광산, 축전지제조, 안료제조, 인쇄, 요업, 수도연관, 전선, 선박해체 등이며, 이로 인해 만성중독과 급성중독이 야기될 수 있다. 만성중독일 경우에는 두통, 정신착란, 적혈구 장애(빈혈), 안색蒼백, 신근 마비 등이 있으며, 급성중독의 경우에는 급성위장병(복통, 하제, 구토), 뇌병 등을 발생시킨다²⁾.

중금속을 산업폐수로부터 제거하기 위해 현재 사용되고 있는 처리공정으로는 화학 침전법, 화학적 산화 및 환원법, 이온 교환법, 활성탄 흡착법, 여과법, 전기 화학적 방법, 막 분리법, 증발에 의한 회수법³⁾ 등이 있지만 이런 방법들은 많은 시설비와 처리비용이 요구되며 침전후 발생하는 슬러지 등의 문제점들이 있다⁴⁾. 그러나 흡착의 경우 흡착제 표면에서 피흡착 성분들을 거의 순수한 상태로 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 흡착제 자체도 탈착하여 재생할 수 있으므로, 비교적 경제적인 처리법이라고 볼 수 있다. 흡착제거법에 쓰이는 흡착제로는 활성탄, 킬레이트수지, 제올라이트 산성백토, 다공성 세라믹, 페타이어 등이 주로 이용되고 있다^{5), 6)}.

본 연구에서는 각종 공업폐수 중에 함유되어 있는 Cu와 Pb를 제거하는데 있어서 흡착제로 다공성이 큰 물질인 맥반석과 점토를 혼합, 성형한 것을 사용하여 접촉 시간과 흡착제의 양, pH를 변화시키면서 중금속의 흡착특성을 관찰하였으며, Freundlich 등온 흡착식에 적용하여 수처리시 흡착제로서의 활용 가능성을 검토하였다.

II. 이 론

1. 흡 착

흡착이란 기체 또는 액체가 액체 또는 고체의 타상과 접촉하는 계면에서 농도가 상의 내부와 달라서 크거나 또는 작게되는 현상을 말한다. 일반적으로 물리흡착과 화학흡착이 있다.

물리흡착은 반데르 반스힘에 의한 것으로, 화학흡착과 달리 흡착된 분자는 고체의 표면에 단단하지 않게 결합되어 있으며, 온도를 올리면 흡착량은 매우 감소하고, 흡착된 물질이 고체의 표면에 다분자층을 만들때도 있다. 이러한 물리흡착은 표면의

구성원소나 화학적 상태보다 표면의 물리적 구조에 의해 달라진다. 즉, 물질에 따른 선택성이 없어 온도와 압력 등 흡착조건을 맞추어 주면 어느 고체 표면에도 물리흡착이 일어나고 포화된 흡착제의 탈착시 흡착제의 온도를 피흡착 물질의 끓는점보다 조금만 높여도 쉽게 탈착되며, 탈착 후의 물질이 탈착선과 달라지지 않는다.

화학흡착은 고체표면과 이것에 접한 흡착분자와의 화학적 결합에 의해서 일어나는 흡착을 말하며, 흡착분자의 결합, 분열, 재결합, 전자이동 등에 의해 반응하기 쉬운 상태가 되어 많은 에너지를 방출하여 높은 열량을 발생한다. 흡착속도는 물리흡착보다 현저하게 느리지만, 고온으로 갈수록 증대한다. 또한, 흡착력은 물리흡착에 비해 대체로 강하고, 화학결합이 생성될 수 있는 표면에서만 흡착이 일어나므로, 흡착층이 한층으로 제한되어 흡착량은 일반적으로 물리흡착보다 적다.

1-2. 흡착 등온식

흡착은 흡착제 농도와 흡착이 일어나는 온도, 그리고 단위 흡착제당 흡착량으로 나타낼 수 있다. 이러한 흡착 상태의 정량적 표현 방법으로 널리 사용되는 것이 일정한 온도에서 유체상의 농도와 흡착된 양 사이의 평형 관계를 나타내는 등온흡착식이다.

여기서 사용된 Freundlich 등온흡착식은 흡착실험 결과의 모사에 적합해 분말 활성탄에서는 활성탄의 사용량을, 입상 활성탄에서는 처리배수를 추정할 수 있어 수처리에 사용된다.

Freundlich 등온식은 식(1)과 같으며, 양변에 대수를 취함으로써 식(2)와 같은 선형식을 얻고 여기서 반응변수 K값과 n값을 결정해 흡착강도를 나타내는 상수 1/n값과 흡착평형상수 K값을 구할 수 있다.

$$q = KC_e^{1/n} \dots\dots\dots(1)$$

$$\log q = 1/n \log C_e + \log K \dots\dots\dots(2)$$

Freundlich 등온흡착식은 대체로 낮은 농도영역에서 적합한 식이며 일반적으로 n값과 K값이 클 때 Freundlich의 흡착영역내에서 높은 흡착성을 보인다. 또한 n값이 작을 때에는 농도에 따라 흡착특성

이 변하는데, 진한 농도일 때가 양호한 흡착특성을 보인다. Freundlich 식의 경험적 실험결과에 따르면 $1/n > 2$ 일때에는 흡착이 불량하고 $1/n = 0.1 \sim 0.5$ 일 때 흡착이 비교적 양호하다고 알려져 있다⁷⁾.

2. 맥반석

맥반석은 석영반암, 장석반암류에 속하는 반심성암으로서 외관은 백색의 반점이 조밀하게 박혀 있는 것이 특징이다. 맥반석은 본초강목⁸⁾에 의하면 한방약과 함께 약석으로 사용된 기록이 있고, 현재 맥반석은 정수제, 미용제, 식품 보존제 등으로 이용되고 있으며 이것의 흡착작용은 맥반석을 이루고 있는 성분 중 SiO_2 , Al_2O_3 등 다공성이기 때문이다.

3. 점 토

점토 광물은 토양 생성과정에서 재합성된 2차 광물로 입경이 0.002mm이하인 소립자이다. 이것은 활성 표면적이 매우 크며 규산판과 알루미늄판이 결합되어 결정 단위를 이루고 있다. 또한 그 결정 구조내에 동형치환(isomorphous substitution), 변두리 전하(edge charge), 잠시적 잔하(temporary charge)로 인하여 점토 광물 표면에는 음전하의 과잉 또는 양전하의 부족현상이 생기게 된다. 이러한 현상으로 인하여 점토 광물의 구조는 거대한

음전하를 띠게 되어 외부로부터 각종 양이온을 흡착하게된다. 뿐만 아니라 점토는 수분이 많을 때에는 토양 입자 표면의 수막면 장력에 의하여 잡아당기는 성질이 있으며, 수분이 적을 때에는 친화력이 현저한 활성 원자 또는 원자단에 의하여 잡아당기는 응집성(cohesion)을 갖고 있어서 실제 폐수 처리시 응집 현상이 첨가됨으로 좋은 흡착제가 될 수 있다⁹⁾.

III. 실험 방법

1. 시료의 전처리

1-1. 맥반석의 전처리

실험에 사용한 맥반석은 국내에서 채취된 맥반석 원석을 직경 5mm 정도의 크기로 분쇄한 것을 ball-mill을 사용하여 미세 분말로 분쇄하였다. 이를 체 분석을 통하여 -200mesh로 입자의 크기를 일정하게 하여 본 실험에 사용하였다. 이렇게 분쇄한 맥반석의 성분 조성을 ICP(Australia, Labtam Co; Lab8440)로 분석하여 Table 1.에 나타내었다.

1-2. 점토의 전처리

실험에 사용한 점토의 성분 조성을 ICP로 분석한 결과를 Table 1.에 나타내었고, 중금속이 함유

Table 1. ICP analysis of Macbansuk and clay

(wt%)

Class \ Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
	Mackbansuk	64.5	14.9	3.9	1.3	0.71	0.33	3.0
Clay	40.6	31.8	0.31	0.06	0.16	0.04	0.21	0.91

Table 2. Heavy metal eruption quantity by sulfuric treatment

unit : ppm

Heavy Metal Ion	2N H ₂ SO ₄		3N H ₂ SO ₄		4N H ₂ SO ₄		5N H ₂ SO ₄	
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2
Pb	0.202	0.210	0.414	0.458	0.214	0.222	0.896	2.736
Cu	0.632	0.638	1.140	1.156	0.690	0.696	0.562	0.562

되어 있으므로 황산용액으로 중금속을 용출시키는 전처리를 실시하였으며 황산농도와 용출량의 최적 조건을 파악하기 위해 Table 2와 같은 예비실험을 하였다.

Table 2.에서 보는 바와 같이 황산의 농도를 2~5N까지 변화시키면서 24hr 동안 반응시켰을 때, Cu, Pb는 3N의 황산에서 가장 용출이 잘 되어, 분말상의 점토를 3N의 황산용액에 24hr 동안 담가두었다. 위의 시료를 증류수로 세척해 상등액을 취해 중금속 잔류 농도를 측정하여 15ppb 이하의 값을 나타내면 점토를 건조시켜 분말상으로 하였다.

2. 흡착제의 제조

중금속 흡착용 흡착제를 제조하기 위해서는 되도록 작은 입도로 비표면적을 넓히면서도 흡착 공정 후 분리가 용이한 크기로 성형하는 것이 중요하며, 흡착제 제조 과정은 다음과 같다.

- 1) 전처리한 점토와 맥반석의 무게비율 4:1로 섞어 증류수에 넣고 24hr 동안 충분히 교반하였다.
- 2) 교반시킨 혼합물은 건조기에 넣어 반죽가능할 정도로 수분을 제거하였다.
- 3) 수분을 제거한 후 원통형 막대모양으로 성형하여 1000°C에서 2hr 동안 소성하였다.
- 4) 식힌 후 분쇄를 통하여 0.425~1mm의 크기로 선별한 후 건조기에 보관하면서 실험을 수행하였다.

3. 중금속 용액의 제조

본 실험에서 사용한 중금속으로는 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Pb(NO_3)_2$ (GR, Aldrich Co.)을 사용하여 Cu, Pb 이온의 농도가 1000ppm인 단일 용액을 제조한 후 100ppm으로 희석하여 실험하였으며, 각 이온의 농도가 1000ppm인 혼합용액을 제조한 후 역시 이를 희석하여 중금속 시료 용액으로 하였다. 또한 pH는 0.1N의 HCl가 NaOH 용액을 사용하여 조절하였다.

4. 흡착 실험

중금속 흡착 실험은 P.E병에 중금속용액 50mL

에 대하여 흡착제양을 0.5~3g, pH를 2~5, 반응시간을 2hr으로 변화시키면서 회분식으로 water bath shaker를 이용하였다. 반응이 끝난 후 여액은 ICP를 사용하여 분석하여 중금속이 흡착된 양을 산출하였다. 이 때 사용된 계산식은 식(3)와 같다.

$$U = V \frac{(C_i - C_f)}{M} \tag{3}$$

IV. 결과 및 고찰

1. pH에 의한 영향

맥반석과 점토를 사용하여 만든 흡착제의 중금속 흡착시 pH에 대한 영향을 살펴 보기위하여 Cu와 Pb의 농도가 100ppm인 단일 중금속 시료와 이

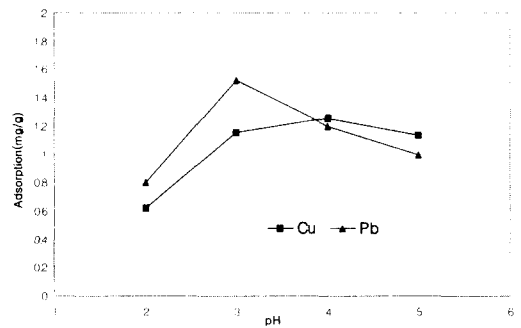


Fig. 1. The effect of pH on the removal of Cu, Pb in the 100ppm solution.

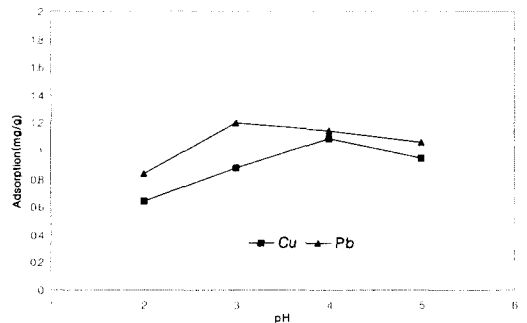


Fig. 2. The effect of pH on the removal of metal ions in the 100ppm of Cu, Pb mixed solution.

들의 농도가 각각 100ppm인 혼합 중금속 용액을 50mL씩 취하여 흡착제를 1g씩 넣고 pH를 2~5까지 변화시키면서 100min간 반응시킨 실험의 결과를 Fig. 1.과 2.에 나타내었다.

Fig. 1.에서 보는 바와 같이 Cu 흡착시에는 pH가 점차 증가함에 따라 흡착제의 단위 g당 흡착되는 중금속의 양도 점차 증가하여 pH 4에서 흡착제 단위 g당 1.26mg의 최대 흡착량을 보이다가 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 2.에서는 중금속 혼합시료에 대한 실험 결과를 나타내었는데, Cu는 pH 4에서 최대 흡착량을 보여 흡착제 단위 g당 0.13mg의 흡착량을 보였으며, Pb는 pH 3에서 최대 흡착량을 나타내 흡착제 단위 g당 0.16mg의 흡착량을 나타냈다. 이때 각각 이온들의 흡착량은 단일 용액의 경우보다 감소하나 단위 흡착제당 총 중금속의 흡착량은 증가하는 것으로 나타나 이온간의 상호 작용에 의한 영향보다는 맥반석과 점토의 성분과 표면 특성에 의한 이온 선택성이 중금속 흡착에 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

2. 반응 시간에 의한 영향

반응 시간에 따른 영향을 살펴보기 위하여 Cu와 Pb의 농도가 100ppm인 중금속 시료와 이들의 농도가 각각 100ppm인 혼합 중금속 용액을 50mL씩 취하여 흡착제를 1g, pH를 3으로 고정시킨 후, 최대 120min까지 반응시킨 실험의 결과를 Fig 3.과 4.에 나타내었다.

단일 시료와 혼합 시료 모두 반응 시간이 길어

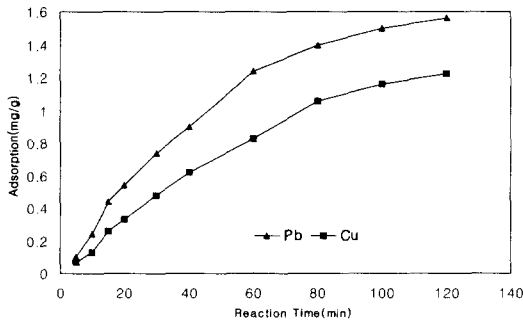


Fig. 3. The effect of reaction time on the removal of Cu, Pb in the 100ppm solution at pH 3.

짐에 따라 단위 흡착제당 중금속 제거량이 증가하였으나 반응시간 100min을 전후하여 흡착량의 변화가 미미하였고, Fig. 4.에서 혼합 용액에서 Pb의 경우 100min 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다. 이로서 본 실험에서 중금속의 흡착시 반응 시간의 100min 정도면 충분할 것으로 생각된다.

3. 흡착제 양의 영향

흡착제의 양에 대한 영향을 살펴보기 위하여 Cu와 Pb의 농도가 100ppm인 단일 시료와 이들의 농도가 각각 100ppm인 혼합 시료를 50mL를 취하여 pH를 3으로, 반응시간을 100min으로 고정시키고 흡착제의 양을 0.5~3g까지 변화시키면서 수행한 실험의 결과를 Fig. 5~8에 나타내었다. Fig. 5.에서 보는 바와 같이 Cu의 경우 전체적으로 주입량이 증가함에 따라 잔류농도의 값은 감소하였으나, 흡착제 양이 증가함에 따라 흡착제 g당 중금속의 흡착량 증가폭은 감소하였다.

Pb의 경우에도 Fig. 6에서 보는바와 같이 흡착제 주입량이 증가함에 따라 잔류농도는 감소하였다. 그러나 Cu와 마찬가지로 흡착제의 주입량이 증가되면서 흡착제 단위 g당 흡착된 중금속의 양은 감소되었다. 이는 일정한 농도와 양을 갖는 중금속 시료 용액에서 흡착제의 양이 증가함에 따라 흡착제와 중금속 이온간의 접촉 기회가 감소하면서 흡착제가 가지고 있는 최대의 흡착 능력 이하로 금속 이온이 흡착되기 때문인 것으로 사료된다.

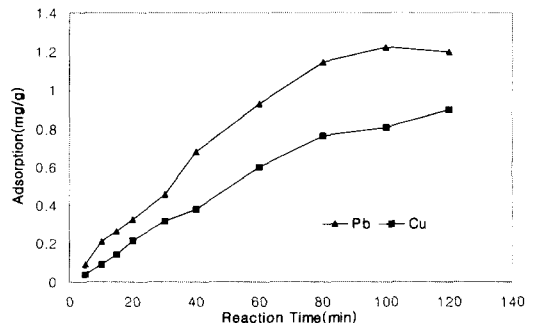


Fig. 4. The effect of reaction time on the removal of metal ions in the 100 ppm of Cu, Pb mixed solution at pH 3.

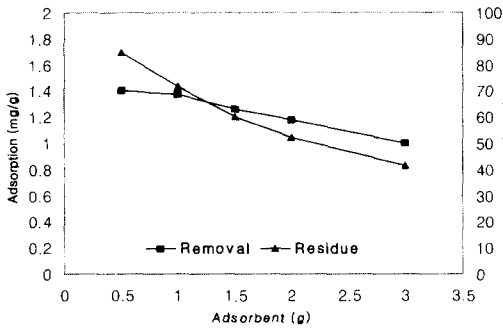


Fig. 5 The effect of adsorbent dosage on the removal of Cu in the 100ppm solution at pH 3

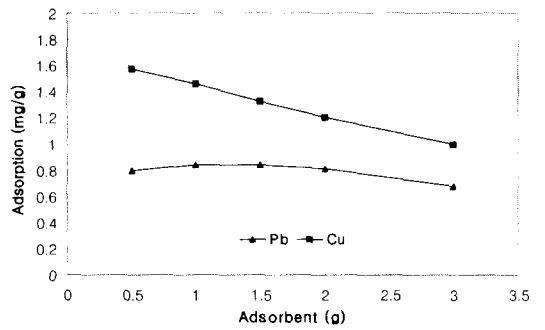


Fig. 8. The effect of adsorbent dosage on the removal of metal ions in the 100ppm of Cu, Pb mixed solution at pH 3.

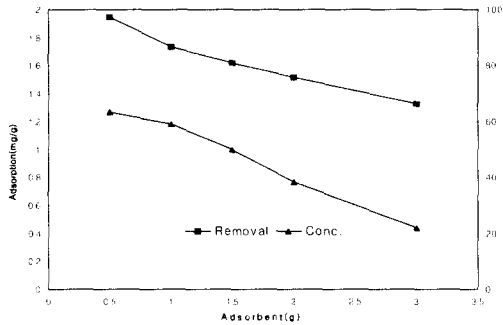


Fig. 6. The effect of adsorbent dosage on the removal of Pb in the 100 ppm solution at pH 3.

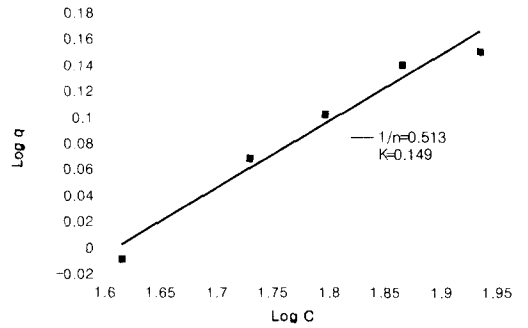


Fig. 9. The application of Freundlich isotherm of Cu.

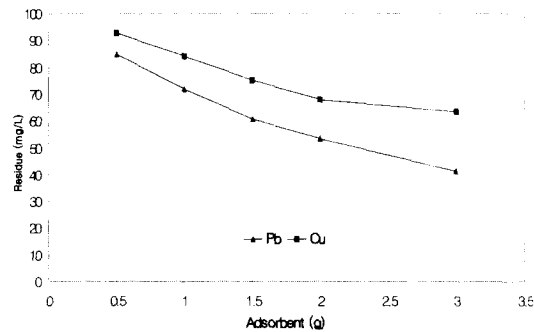


Fig. 7. The removal of metal ions on the various adsorbent dosage in the 100 ppm of Cu, Pb mixed solution at pH 3.

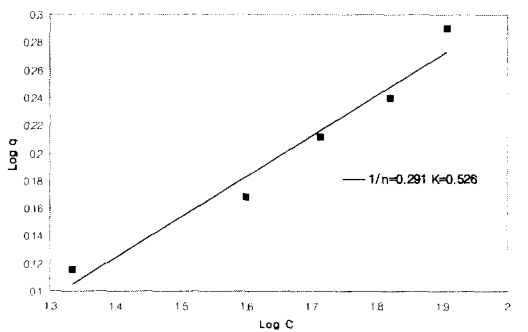


Fig. 10. The application of Freundlich isotherm of Pb.

중금속 Cu와 Pb 혼합액에서 흡착제 주입량의 영향을 알아보기 위한 결과는 Fig. 7.과 8.에 나타

내었다. 주입량의 증가에 따라 잔류농도는 감소하였지만, 흡착제의 양이 증가할수록 Pb, Cu 모두

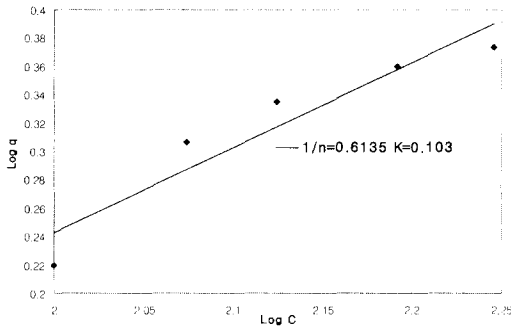


Fig. 11. The application of Freundlich isotherm of mixed ions.

흡착제 단위 g당 중금속의 흡착량도 감소하는 경향을 보이고 있다.

4. 등온흡착식의 적용

흡착제의 양을 각각 달리하여 중금속 제거량을 등은 흡착식으로 도시한 결과를 Fig. 9~11.에 각각 나타내었다. Fig. 9.에서 단일 중금속 Cu에 대해 log Ce를 X축에 log q를 Y축에 plot 한 결과 $K = 0.149$, $1/n$ 은 0.513이었으며, Pb에 대한 Fig. 10.에서는 $K = 0.526$ 이었고, $1/n$ 의 값은 0.291이었다. Pb와 Cu 전체에 대한 혼합시료에서는 Fig. 11.에서 보는 바와 같이 $K = 0.103$, $1/n$ 은 0.614이었다. 여기서 $1/n < 2$ 이므로 맥반석과 점토를 이용하여 제조한 흡착제가 Pb의 흡착제로서 적용 가능함을 알 수 있다.

V. 결 론

수중의 중금속을 흡착 처리하기 위하여 맥반석과 점토의 질량비를 1:4로 섞어 성형하여 흡착제를 제조한 후, 중금속 Cu와 Pb에 대하여 100ppm의 단일 이온용액과 100ppm의 혼합용액에 대하여 흡착실험을 수행하여 얻은 중금속의 제거 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 흡착시 반응시간에 대한 영향은 단일 및 혼합 중금속 시료의 경우 모두 반응 시간이 증가할수록 단위 흡착제당 흡착량이 증가하였으나

100min 이후에는 증가폭이 작아졌다.

2. 단일 및 혼합시료에서 pH변화에 따른 중금속의 흡착량은 pH가 증가함에 따라 점차 증가하다가 최적 pH를 기점으로 다시 감소하는 경향을 보였으며, 단일 용액에서 Cu의 최대 흡착량은 pH 4, 반응시간 100min일때의 값으로 흡착제 단위 g당 1.26mg 이었고, Pb는 pH 3, 반응시간 120min에서 흡착제 단위 g당 1.55mg을 나타내었다. 또한 혼합용액에서 흡착제 단위 g당 흡착된 중금속의 총량은 단일 용액보다 더 높아 혼합용액에서도 흡착제의 적용이 가능하였다.
4. 흡착제의 양을 0.5~3g까지 변화시키면서 관찰한 흡착 특성의 결과 흡착제의 양이 점차 증가할수록 단위 흡착제 g당 흡착된 중금속의 양은 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다.
5. 흡착실험을 통하여 얻은 실험 데이터를 흡착식에 적용한 결과 Pb의 경우 $1/n$ 값은 0.291로 가장 좋은 흡착특성을 나타내었으며, Cu의 경우 0.513, 혼합시료의 경우 0.614의 값을 나타내 Cu와 혼합시료에도 적용가능함을 알 수 있었다.

본 연구 결과 맥반석과 점토를 섞어 성형한 흡착제를 적용하여 100ppm 이하의 낮은 농도를 갖는 Cu와 Pb를 처리할 경우 칼럼 실험등의 연구가 선행된다면 충분한 이용가치를 가질 것으로 생각된다.

Nomenclature

- q, U : amount of absorbed HM(mg of HM/ g of absorbent)
- Ce : equilibrium concentration of HM(mg/L)
- K, n : constant for Freundlich isotherm
- V : volume of HM-bearing solution (mL)
- Ci : initial HM concentration (ppm)
- Cf : final HM concentration (ppm)
- M : weight of absorbent (g)
- HM : heavy metals

참 고 문 헌

1. Volesky. B, Biosorption of metals, CRC, 1990.

2. 정현옥외 3인, 독성학 개론, 동화기술, 1996.
3. 和田 攻, 금속과 사람, 신광출판사, 1993.
4. Metcalf & Eddy, 폐수처리공학, 동화기술, 544, 1993.
5. 노혜란, 석사학위논문, 국내산 점토에 의한 Pb 및 Cu의 흡착 특성에 관한 연구, 한양대학교, 1989.
6. 김호성, 석사학위논문, 점토광물을 이용한 수용액 중의 중금속 흡착제거에 관한 연구, 부산대학교, 1999.
7. 北川夫, 활성탄 수처리 기술과 관리, 신광문화사, 64-66, 1995.
8. 이시진, 本草綱目, 제 10권, 台商務印書館印行, 30-31, 1968.
9. Sawyer, N. Clair, and Perry L. McCarty, Chemistry for Environmental Engineering, McGraw Hill international EDITIONS, 1978.