

천연 및 전처리 제올라이트에 의한 2가 중금속 이온 제거능의 비교·검토

감 상 규·김 덕 수·이 민 규*
제주대학교 환경공학과·제주대학교 화학과·부경대학교 화학공학과
(1999년 2월 8일 접수)

Comparison of Removal Performances of Divalent Heavy Metals by Natural and Pretreated Zeolites

Sang-Kyu Kam, Duk-Soo Kim,* and Min-Gyu Lee**

Department of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

*Department of Chemistry, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

**Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

(Manuscript received 8 February, 1999)

The three domestic natural zeolites(Yong dong-ri (Y), Daesin-ri (D), Seogdong-ri (S)) harvested in Kyeongju-shi and Pohang-shi, Kyungsangbug-Do, were pretreated with each of the NaOH, Ca(OH)₂, and NaOH following HCl solutions, and the removal performances of divalent heavy metals(Cu, Mn, Pb, and Sr) for natural and pretreated zeolites were investigated and compared in the single and mixed solutions. The natural zeolite-heavy metal system attained the final equilibrium plateau within 20 min, irrespective of initial heavy metal concentration. The heavy metal uptakes increased with increasing initial heavy metal concentration and pH. The heavy metal uptakes for natural zeolites decreased in the following sequences : D>Y>S among the natural zeolites; Pb>Cu>Sr>Mn among the heavy metals. The pretreated zeolites showed higher heavy metal removal performances than natural zeolites and decreased in the order of NaOH, NaOH following HCl, Ca(OH)₂ treatment among the pretreatment methods. The heavy metal ion exchange capacity by natural and pretreated zeolites was described either by Freundlich equation or Langmuir equation, but it followed the former better than the latter. The heavy metal uptakes for natural zeolites decreased in the mixed solution, in comparing with those in the single solution and especially, the manganese uptake decreased greatly in the mixed solution. The pretreated zeolites showed the improved removal performances of heavy metals in the mixed solution than in the single solution and the heavy metal uptakes by those in the mixed solution showed the same trends in the single solution among the chemical treatment methods and heavy metals.

Key words : natural zeolite, pretreated zeolite, divalent heavy metal, removal performance, Freundlich equation, Langmuir equation

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 산업 폐수의 양은 점차 증가하고 있을 뿐만 아니라, 폐수중에 함유된 오염물질의 종류도 점차 다양해지고 있다. 그중에서 특히 중금속 성분은 생체 내에 축적될 뿐만 아니라 인간 생존을 위협하는 공해 물질로서 수질오염의 주요 원인이 되고 있다. 폐수중에 함유된 이러한 유해 중금속 성분을 제거하는 방법으로는 일반적으로 용존 이온을 수산화물 등으로 응집, 침전시키는 응집침전법, 흡착법 및 이온교환법이 많이 사용되고 있으나, 응집침전법의 경우 침전물을 완전히

침강시켜야 하므로 상당히 큰 침전층과 다량의 응집제가 필요할 뿐 아니라 생성 슬러지 양이 현저히 많아지는 단점이 있다.¹⁾ 이온교환법 또는 흡착법에 있어서의 이온교환제 또는 흡착제로는 활성탄, 이온교환수지, 활성 알루미나, 실리카겔, 제올라이트 등이 대표적으로 널리 사용되고 있는데, 이들 중 제올라이트는 이온 교환능 및 흡착력이 뛰어나고 또한 가격도 저렴하기 때문에 제올라이트를 이용한 폐수중의 중금속 제거에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

제올라이트는 자연중에 30종 이상이 존재하고 있으나,

mordenite, clinoptilolite, ferrierite, chabazite, erionite, phillipsite 및 analcime 등 7종의 제올라이트가 풍부히 존재하는 것으로 알려져 있다.²⁾ 이러한 제올라이트는 결정성 규산 알루미늄으로써, 결정체의 골조 내에서는 매우 잘 발달된 channel과 동공(cage)들이 있고 골조를 이루는 평면 또는 동공 내에는 물분자와 이온 교환 가능한 Na, K, Ca과 같은 알칼리 및 알칼리 토금속의 양이온이 점유하고 있으며, 이들은 골조에 있는 산소원자와 결합되어 있다. 골조내의 물분자는 가열에 의해 제거가 가능하며 물분자가 제거된 제올라이트는 void volume이 매우 커서 같은 부피를 가지는 다른 어느 물질보다도 훨씬 큰 비표면적(specific surface area)을 가진다. 또한 제올라이트 내에 존재하는 양이온은 다른 이온에 의해 교환되고, 교환되어진 양이온은 그 종류에 따라 제올라이트 골조 내에서 차지하는 위치가 각각 다르며, 교환되어진 이온의 크기와 점유한 위치에 따라 제올라이트 골조 내로 출입할 수 있는 반경도 각각 다르다.³⁾ 이러한 다양한 특성으로 인하여 제올라이트는 산업 폐수 중에 함유된 각종 중금속 이온의 제거,⁴⁻⁷⁾ H₂S, CO₂, CS₂, SO_x 및 NO_x 등 가스상 기체의 제거⁸⁻¹⁰⁾ 및 화학반응의 촉매^{11,12)}에 관한 많은 연구가 진행되었다.

우리 나라에서는 주로 동해안 지방인 월성군과 경북 포항, 경주 등에서 천연 제올라이트가 산출되는 것으로 알려져 있다. 산출되는 천연 제올라이트는 채취하기 쉬운 암석의 형태로 존재하며, 현재 정확한 부존량은 파악되지 않고 있으나 매우 많은 양이 존재하는 것으로 추정되고 있다. 이러한 국내에서 산출되는 천연 제올라이트에 의한 각종 기체와 각종 중금속 이온의 제거 실험을 통해 양호한 결과를 얻은 보고가 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 그러나 대부분의 연구들이 단일 중금속이 존재하는 용액에 대한 흡착특성에 대한 것으로 실제 산업공정에서 배출되는 폐수 중에는 여러 가지 중금속이온들이 혼합된 형태로 존재하는 경우가 많기 때문에 이들 자료를 실제 산업공정에 이용하는 데는 문제가 따를 것으로 생각된다. 또한 Semmens와 Martin¹⁶⁾은 천연 제올라이트 clinoptilolite를 NaCl로 전처리할 경우 천연 제올라이트 보다 중금속 제거능이 향상되었다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 경북 경주시와 포항시 지역에서 산출되는 천연 제올라이트를 채취하여 산업폐수중에 많이 함유되고 있는 것으로 알려진 2가 중금속 성분인 Cu²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺ 및 Sr²⁺ 이온이 단일로 존재하는 경우의 이온 교환 제거능과 이들 중금속 이온이 혼합되어 존재하는 경우의 선택적 이온 제거능을 조사하였다 또한 이들의 이온교환 제거능력을 향상시키기 위해 각종 산, 알칼리 처리를 한 후 이들의 제거 능력을 조사하여 천연 제올라이트의 제거능과 비교 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 천연 제올라이트

경북 동해안 지방인 경주시와 포항시 지역에 분포되어 있는 천연 제올라이트를 3곳에서 채취하였으며, 이들의 산지 및 색상은 Table 1 과 같다. 이 3종의 천연 제올라이트를 대략 일차 분쇄한 후 유발에서 이차 분쇄하여 입자를 미세하게 한 후 표준체로 걸러서 200 mesh (입경 : 0.074 mm)이하의 것을 탈이온화된 증류수로 세척하였으며, 표면에 붙어 있는 미립자와 불순물을 완전하게 제거하기 위해 3일간 증류수에 담가둔 후 다시 6-7회 세척 후 105℃에서 건조 후 사용하였다.

Table 1. The producing districts and colors of natural zeolites

Symbol	Producing districts	Color
Y	Kyungsangbug-do Kyeongju-shi Yangbug-myun Yongdong-ri	Light gray
D	Kyungsangbug-do Pohang-shi Namgu Guryongpo-eup Doesin-ri	Light brown
S	Kyungsangbug-do Pohang-shi Namgu Guryongpo-eup Seogdong-ri	Light green

2.2. 시약

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Pb(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂ · 6H₂O 및 Sr(NO₃)₂를 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였다. 중금속 용액의 제조는 탈이온화 증류수로 표준원액을 각 중금속 이온에 대해 1000 mg/L로 조제한 후 각각 10~200 mg/L로 희석하여 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 화학분석

천연 제올라이트의 화학성분은 X-ray Flyorescence Sequential Spectrometer(Philips PW 1480) 를 사용하여 전압 40 KV, 전류 30 mA의 조건에서 분석하였다.

2.3.2. X-선 회절

천연 및 전처리 제올라이트를 X-ray Diffractometer (Shimadzu GX-3B)를 사용하여 X-선 회절 실험을 하였으며, 실험 조건은 다음과 같다.

Rad.	Cu K α
X-ray generator	30 KV, 12 mA
Scanning speed	2°/min
Filter	Ni
Slit width	0.4 mm
Counter	GM counter

2.3.3. 천연 제올라이트의 전처리 방법

200 mesh 이하의 천연 제올라이트를 온도계가 부착된 삼구 플라스크에 자체 교반기 봉과 함께 넣은 후, 환류 냉각기를 부착하여 교반기가 달린 heating mantle에서 가열 교반하며 처리하였다.

(1) NaOH의 처리

2N-NaOH 100 mL에 시료 10 g을 넣고 80℃에서 2시간 동안 반응시킨 후 여과하였다. 이 과정을 5회 반복

후 1N-NaCl과 0.1N-HCl 혼합 용액으로 중화시킨 후 증류수로 3~4회 세척하여 여과 후 건조하였다.

(2) Ca(OH)₂의 처리

0.02N-Ca(OH)₂ 100 mL에 시료 10 g을 넣고 80°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 여과한 다음 증류수로 중성이 될 때까지 세척하였다. 이상의 과정을 3회 반복한 후 여과 건조하였다.

(3) NaOH와 HCl의 연속 처리

0.5N-NaOH 용액 100 mL에 시료 10 g을 넣어 100°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 증류수로 중성이 될 때까지 세척한다. 이 과정을 3회 반복한 후 여과하여 침전물을 다시 0.5N-HCl 용액 100 mL에 넣어 100°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 증류수로 중성이 될 때까지 세척한다. 이 과정을 3회 반복 후 여과하여 건조하였다.

이상과 같은 몇가지 방법의 전처리를 행한 천연 제올라이트 시료들의 표기는 Table 2와 같이 나타내었다.

Table 2. The symbols of pretreated zeolites

Treatment	Places of production		
	Yongdong-ri	Daeshin-ri	Seogdong-ri
Untreated	Y-0	D-0	S-0
2N-NaOH	Y-A	D-A	S-A
0.02N-Ca(OH) ₂	Y-B	D-B	S-B
0.5N-NaOH→0.5N-HCl	Y-C	D-C	S-C

2.3.4. 중금속 제거실험

중금속 이온 제거실험은 회분식으로 행하였다. 단일 중금속 이온 제거실험은 일정 농도의 중금속 이온이 함유된 용액을 조제한 다음 1 L 삼각플라스크에 500 mL를 채우고 여기에 일정량의 제올라이트를 섞은 후 자기 교반기로 교반하면서, 일정한 시간 간격으로 2 mL의 시료

를 채취하여 4000 rpm에서 10 분간 원심 분리한 후 상징액을 중금속 분석에 사용하였다. 이때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 20°C의 일정 온도로 유지시켰다.

pH변화에 따른 영향은 Na₂CO₃ (10-4 N) 및 HNO₃ 또는 NaOH을 사용하여 pH 2, 3, 4, 5 및 6으로 조정하여 위와 같은 방법으로 실험을 행하였다.

혼합 중금속 제거 실험은 단일 중금속 제거 실험과 같은 방법으로 수행하였으며, 혼합 중금속 용액의 농도는 각 금속이온에 대해 50 mg/L로 조제한 용액을 혼합하여 사용하였다. 또한 제올라이트를 함유하지 않은 중금속 용액에 대해 공시험을 하여 실험 결과를 보정하였다.

중금속 이온의 제거량 계산 방법은 아래와 같이 하였다.

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{M}$$

여기서 q는 제올라이트 단위 중량 중금속 이온의 평형제거량 (mg/g), V는 용해된 중금속 이온의 부피(L), C₀는 중금속 이온의 초기 농도(mg/L), C_e는 평형에서 용액중 잔류 중금속 이온의 농도 (mg/L), M는 제올라이트의 중량(g)이다.

모든 중금속 농도는 원자흡광광도계(GBC사제 904 AA)를 사용하여 분석하였으며, Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ 및 Sr²⁺에 대해 각각 324.7 nm, 279.5 nm, 217.0 nm 및 460.7 nm에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학분석

본 실험에 사용된 3종의 천연 제올라이트 및 이들을 화학적으로 처리한 시료의 화학분석 결과는 Table 3과 같다. 이들 시료는 모두 높은 강열 감량을 나타내는데, 특히 D 및 S 시료는 전처리한 경우에도 7% 이상의 높은 감량을 보였다. 강열 감량은 주로 광물의 수분 함량 및 가연성 성분의 함량을 나타내며, 일반적으로 이 값이

Table 3. Chemical compositions of natural and pretreated zeolites

Sample	Chemical compositions(wt.%)											Total	Si/Al.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOI [†]		
Y-O	65.80	13.66	3.03	0.39	0.09	2.09	1.36	3.11	1.76	0.27	7.82	99.38	4.25
Y-A	61.51	18.23	3.26	0.41	0.12	2.23	1.57	3.41	5.22	0.17	3.86	99.99	2.98
Y-B	67.62	14.05	2.99	0.37	0.11	2.98	1.28	3.26	1.99	0.19	5.16	100.00	4.25
Y-C	70.75	16.78	1.31	0.21	0.05	1.49	0.31	3.13	2.92	0.05	3.01	100.01	3.72
D-O	63.53	12.77	1.26	0.24	0.01	2.25	0.83	2.70	1.82	0.05	14.35	100.01	4.39
D-A	59.34	15.88	1.52	0.30	0.03	2.86	1.00	3.09	6.36	0.05	9.58	100.01	3.30
D-B	66.71	13.48	1.02	0.20	0.02	3.37	0.73	2.90	1.95	0.04	9.57	100.01	4.36
D-C	70.21	11.81	1.15	0.25	0.02	1.28	0.60	3.01	3.54	0.03	8.10	99.99	5.25
S-O	65.68	13.26	1.54	0.25	0.02	1.98	0.96	3.28	1.19	0.08	11.70	99.94	4.37
S-A	60.99	14.42	1.54	0.26	0.03	2.29	0.97	3.77	5.15	0.05	10.52	99.99	3.73
S-B	69.01	13.67	1.03	0.20	0.03	2.65	0.68	3.68	1.41	0.05	7.60	100.01	4.46
S-C	70.37	12.52	1.15	0.23	0.03	1.24	0.50	3.65	2.55	0.02	7.73	99.99	4.96

Fe₂O₃* : Total Fe

LOI[†]: Loss on ignition

클수록 표면적이 크고 다공성 화합물인 제올라이트 등의 광물이 많이 포함되어 있음을 의미한다. 따라서 Y 시료보다 강열 감량이 큰 D 및 S 시료의 제올라이트 함량이 높다고 볼 수 있다.

또한 3종의 시료 모두 NaOH로 처리하면 Na_2O 함량이 증가하는데, 이는 수열 알카리 처리에 의해 제올라이트 세공내의 잔여 양이온 등이 제거되어 세공의 막힌 부분이 감소하므로 Na 양이온 교환이 쉽게 일어나기 때문으로 생각된다. 반면에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 처리시에 CaO 증가량이 크지 않은 것은 이들 천연 제올라이트의 Si/Al 비가 4이상으로 크기 때문에 Si/Al 비가 1로써 100% Ca 이온 교환이 가능한 제올라이트 A와는 달리 이웃하는 두개의 Al이 존재할 확률이 낮아져 Ca 이온 교환이 쉽지 않은 때문인 것으로 보인다. NaOH와 HCl로 연속 처리한 경우 NaOH로 처리한 경우보다 Na_2O 함량이 다소 감소하는데, 이것은 산처리할 때 일부 Na 양이온이 양성자로 교환되었기 때문이다. 따라서 Na_2O 함량이 높은 NaOH의 처리 시료와 NaOH와 HCl의 연속 처리 시료가 증감속 제거효율이 높게 나타날 것으로 예측할 수 있다.

3.2. X-선 회절

천연 제올라이트 Y-0, D-0, S-0 및 이들의 전처리한 제올라이트에 대한 X-선 회절 실험 결과를 각각 Fig. 1, 2 및 3에 나타내었다.

Fig. 1은 천연 제올라이트 Y-0와 전처리한 제올라이트(Y-A, Y-B, Y-C)에 대한 X-선 pattern으로써 Y-0는 20.9° , 26.6° , 39.5° 부근에서 전형적인 quartz 특성 peak를 보이며 6.5° , 9.8° , 13.4° , 22.2° , 25.6° , 27.7° , 30.9° , 35.6° 등에서 나타나는 작은 peak들은 mordenite 특성 peak에 해당한다. 따라서 Y-0의 주성분은 quartz이며 mordenite가 상당량 섞인 것으로 보인다. 한편 Y-A의 경우에는 quartz는 그대로인 반면에 mordenite 특성 피크는 거의 사라지고, 12.5° , 17.7° , 21.7° , 28.1° , 33.4° 등에서 새로운 피크가 나타나는데 이는 Na-P1 제올라이트의 전형적인 피크로서 80°C 에서 NaOH로 처리하면 mordenite상이 Na-P1 상으로 제올라이트 전환이 일어났음을 뜻한다. 이는 mordenite와 함께 존재하는 quartz 성분이 알카리에 의해 일부 용해되어 상전이가 일어났음을 보여주는 흥미로운 결과이다. 묽은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 처리한 Y-B의 경우는 mordenite상이 그대로 유지되었으며 Y-C처럼 높은 온도에서 염기 및 산 처리하면 mordenite뿐만 아니라 Na-P1 제올라이트도 모두 사라졌으며 quartz 피크도 상당량 감소했다. Y 시료가 80°C 이상의 온도에서 NaOH로 수열 처리하였을 때 다른 제올라이트로 전환되었다는 것은 시료속에 quartz 성분뿐만 아니라 비결정질의 반응성이 큰 실리카 알루미늄이 존재함을 의미한다. 비슷한 조건에서 quartz와 유리질 성분이 다량 함유된 석탄회의 경우 다양한 제올라이트로 전환된다고 보고되었다.¹⁷⁾

Fig. 2는 천연 제올라이트 D-0와 전처리한 제올라이트(D-A, D-B, D-C)에 대한 X-선 pattern으로써 9.9° , 11.2° , 22.4° , 25.1° , 26.0° , 28.2° , 29.1° 부근의 peak는

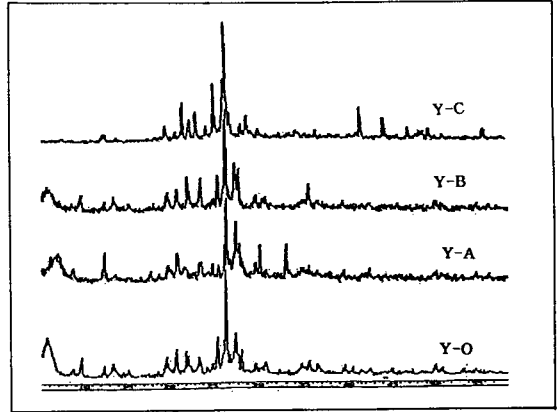


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of natural zeolite Y-0 and pretreated zeolites Y-A, Y-B and Y-C.

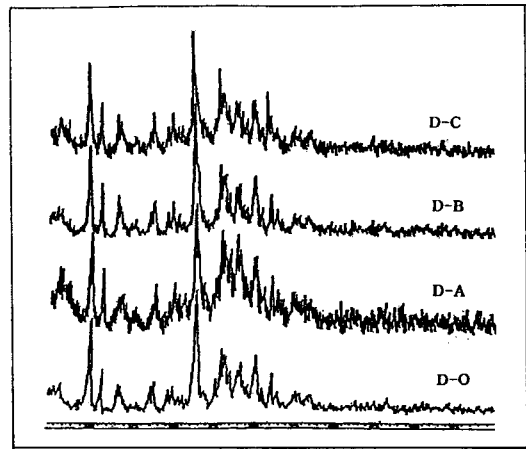


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of natural zeolite D-0 and pretreated zeolites D-A, D-B and D-C.

clinoptilolite의 특성 peak를 나타내며, 6.5° , 13.5° , 27.7° , 30.9° 부근의 peak는 mordenite의 특성 peak이다. 따라서 천연 제올라이트 D는 clinoptilolite와 mordenite의 혼합 광이며, peak 세기로 보아 clinoptilolite가 주성분인 것으로 보인다. D 시료는 Y와는 달리 산이나 염기등의 처리에 의해 상전이가 일어나지 않았다. 이는 clinoptilolite가 비교적 산 염기에 강한 제올라이트이고, D 시료의 제올라이트 순도가 높기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 천연 제올라이트 S-0와 전처리한 제올라이트(S-A, S-B, S-C)에 대한 X-선 pattern으로써 그림에서 보여지는 바와 같이 9.8° 와 22.8° 의 강한 peak 및 6.5° , 26.3° 그리고 27.6° 의 중간 peak는 mordenite의 특성 peak이며 11.2° , 17.4° , 26.0° , 30.1° 등은 clinoptilolite의 피크에 해당한다. 즉 천연 제올라이트 S는 주성분이 mordenite이며 부성분으로는 clinoptilolite가 함유되어 있고 산 염기 및 열처리에도 큰 피크 변화가 없었다. Mordenite도 clinoptilolite와 마찬가지로 산 염기에 강한 제올라이트이므로 산처리시 X-선 회절선 변화는 일어나

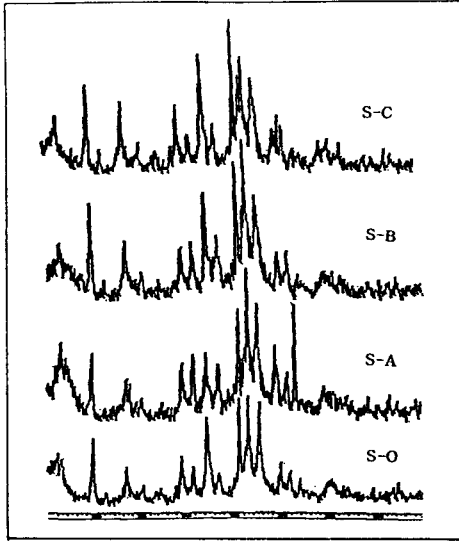


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of natural zeolite S-O and pretreated zeolites S-A, S-B and S-C.

지 않지만 small port에서 large port로 세공크기 변화는 일어날 수 있다.

3.3. 중금속 이온의 제거

3.3.1. 단일 중금속 용액에서의 중금속 이온의 제거

(1) 천연 제올라이트의 중금속 제거능

본 실험에서 사용한 2가 중금속 이온인 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} 및 Sr^{2+} 이 각각 단일로 존재하는 단일 용액의 경우에 대해 각 중금속 이온의 초기 농도 변화에 따른 제거능의 영향을 살펴보았다. Fig. 4는 본 실험에서 사용한 천연 제올라이트 Y-0에 대해 각 중금속 용액의 초기 농도를 달리하였을 경우 시간에 따른 중금속 이온의 농도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 천연 제올라이트-중금속계가 평형 상태에 도달하는 시간은 초기농도에 관계없이 20분 이내로, Song 등¹⁸⁾에 의한 천연 제올라이트 40 및 140 mesh 크기의 입자를 이용한 NH_4^+ 의 이온 교환 평형시간(약 5시간)보다 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 이는 반응기의 실험조건(교반속도, 입자의 크기, 반응물질)의 차이에 의한 것으로 사료된다. 그림에는 나타내지 않았으나 다른 천연 제올라이트 및 전처리 제올라이트에 대해서도 비슷한 경향을 보였다.

Table 4는 평형 용액에서 각 천연 제올라이트에 의한 중금속의 제거율 및 단위 무게당 제거량의 변화를 나타낸 것으로, 표에서 보여지는 바와 같이 중금속 용액의 초기 농도가 높아질수록 중금속 이온의 제거율은 낮아지나 평형 제거량(q)은 증가함을 알 수 있었다.

제올라이트의 종류에 따른 각 중금속의 제거능을 표에서 살펴보면 본 실험에서 사용된 모든 중금속에 대해 D-0가 가장 우수한 성능을 보였으며, 다음이 Y-0였고 S-0는 가장 낮은 성능을 보였다. 이와 유사 연구로

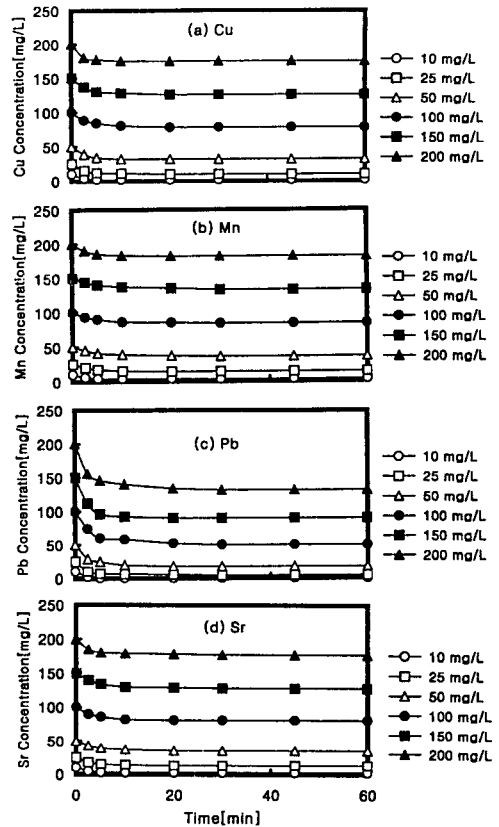


Fig. 4. Concentration profiles for heavy metal removal by each natural zeolite(Zeolite : 1 g/500 mL).

Ames¹⁹⁾는 clinoptilolite에 의한 양이온 선택성 연구에서 K^+ 은 NH_4^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} 와 같은 다른 이온에 비해 높은 선택성을 나타낸다고 하였으며, Martin²⁰⁾은 clinoptilolite에 의한 양이온 선택성은 $Pb^{2+} > K^+ > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Na^+$ 의 순이었다고 밝혔고, Semmens와 Martin¹⁶⁾은 clinoptilolite 골격내의 K^+ 은 이보다 낮은 선택성을 가진 중금속 이온은 이온 교환이 어렵다고 하였다. 따라서 제올라이트 종류에 따른 중금속 제거능의 차이는 제올라이트 골격내에 있는 중금속 이온과 시료중의 중금속 이온의 이온교환 선택성에 따라 이온 교환능이 매우 높은 Na함량과 매우 낮은 K함량 및 중간 정도의 Ca함량 등 (Table 3)과 X-선 회절에서 검토한 제올라이트 광물질에 따른 골격내의 구조상의 차이에 의한 것으로 사료된다. 중금속에 대한 제거능은 산지에 관계없이 Pb가 가장 높았으며, Cu, Sr, Mn의 순으로 제거능이 감소하여 Mn에 대한 제거능이 가장 낮은 결과를 나타내었다. 이는 Mn의 제올라이트 골격내의 이온교환능이 다른 이온들에 비하여 낮다는 것을 보여준다.

천연 제올라이트의 중금속 이온 제거에 용액의 pH가 미치는 영향을 살펴보기 위해 10 mg/L의 각 중금속 용액에 Na_2CO_3 (10-4N)와 0.1N/0.01N- HNO_3 및 NaOH 용액으로 pH를 2, 3, 4, 5 및 6으로 다양하게 조정된 후 일

Table 4. Effect of initial heavy metal concentration on the heavy metal removal efficiency and uptake by each natural zeolite

Initial concentration (mg/L)	Removal efficiency (%)											
	Cu			Mn			Pb			Sr		
	Y-0	D-0	S-0	Y-0	D-0	S-0	Y-0	D-0	S-0	Y-0	D-0	S-0
10	84	100	76	68	88	54	100	100	100	76	97	67
25	60	77.6	44	44	56	32	92	96	84	48	73.2	40
50	36	47.6	28	28	36	22	76	92	64	30	43.2	24
100	22	25.6	16	16	20	13	60	80	50	19	23.5	14
150	16	18	11.3	11.3	14	9.3	49.3	66.7	40	14.7	16.7	10
200	12.5	13.8	8.5	9	10.5	7	42	55	34	11.5	12.8	7.5

Initial concentration (mg/L)	q(mg/g)											
	Cu			Mn			Pb			Sr		
	Y-0	D-0	S-0	Y-0	D-0	S-0	Y-0	D-0	S-0	Y-0	D-0	S-0
10	4.2	5.0	3.8	3.4	4.4	2.7	5.0	5.0	5.0	3.8	4.9	3.4
25	7.5	9.7	5.5	5.5	7.0	4.0	11.5	12.0	10.5	6.0	9.2	5.0
50	9.0	11.8	7.0	7.0	9.0	5.5	19.0	23.0	16.0	7.5	10.8	6.0
100	11.0	12.8	8.0	8.0	10.0	6.5	30.0	40.0	25.0	9.5	11.8	7.0
150	12.0	13.5	8.5	8.5	10.5	7.0	37.0	50.0	30.0	11.0	12.5	7.5
200	12.5	13.8	8.5	9.0	10.5	7.0	42.0	55.0	34.0	11.5	12.8	7.5

정한 pH 조건과 pH를 조정하지 않은 용액에서 전처리를 하지 않은 천연 제올라이트(D-0)에 의한 각 중금속 이온의 제거실험을 행하였다. pH를 조정하지 않은 용액에서 Cu, Mn, Pb, Sr은 각각 5.3, 5.4, 5.2, 5.5이었으나 천연 제올라이트를 넣자마자 pH는 5.8~5.9, 5.8~5.9, 5.6~5.7, 5.9~6.0으로 증가하였다. 그러나 중금속 제거 평형 후에는 5.9~6.0, 5.9~6.0, 5.7~5.9, 6.0~6.1으로 pH가 0.1정도 증가하였는데, 이는 제올라이트 골격내의 중금속 이온과 용액중의 중금속과의 이온 선택성에 따라 유리된 염기성이 높은 Na⁺등에 의한 것으로 사료된다. Fig. 5는 각 중금속의 pH 변화에 따른 제거량을 나타낸 것으로 pH 변화에 따른 중금속 제거량의 변화가 대단히 크다는 것을 알 수 있었다. 특히 pH가 감소할수록 제거량은 감

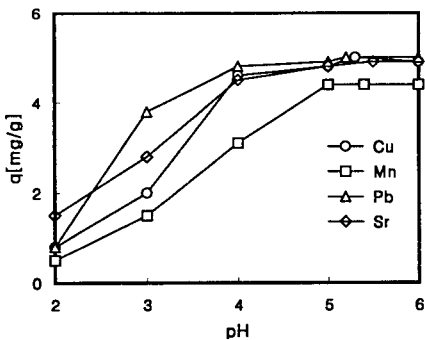


Fig. 5. Effect of pH on the heavy metal uptake for natural zeolite(D-0) (Initial heavy metal concentration : 10 mg/L, Zeolite 1 g/500 mL).

소하였고, pH 5~6범위에서 높은 제거량을 나타내었다. 이는 낮은 pH에서는 높은 농도로 존재하는 H⁺ 이온이 각 중금속 이온과 천연 제올라이트의 이온교환 작용기에 대해 경쟁적으로 반응하기 때문인 것으로 사료되었다.

(2) 전처리 제올라이트의 중금속 제거능

천연 제올라이트는 전처리에 의해 그 제거능이 변화하는 것으로 알려져 있다.^{16,18)} 본 실험에 사용된 전처리 방법에 의한 제올라이트와 천연 제올라이트의 중금속 제거능을 비교·검토하기 위해 각 제올라이트 양을 1 g, 온도를 20°C, 각 중금속 용액의 농도를 100 mg/L로 일

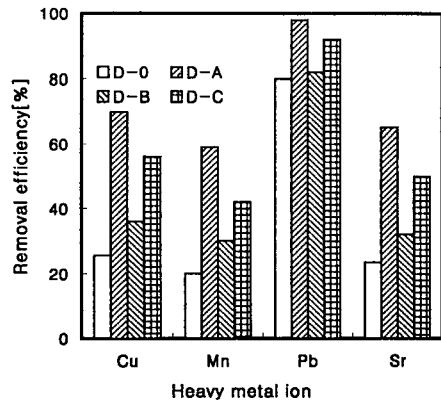


Fig. 6. Comparison of heavy metal removal efficiency by natural(D-0) and pretreated zeolites(D-A, D-B and D-C)(Initial heavy metal concentration : 100 mg/L, Zeolite : 1 g/500 mL).

정하게 하고서 각 중금속에 대한 제거능의 변화를 조사하였다.

Fig. 6은 천연 제올라이트(D-0)와 전처리 제올라이트(D-A, D-B, D-C)에 의한 각 중금속의 제거효율 변화를 나타낸 것으로, 전처리 제올라이트는 천연 제올라이트보다 제거 효율이 증가됨을 알 수 있었다. 전처리방법에 따라서는 NaOH의 처리, NaOH와 HCl의 연속 처리, Ca(OH)₂의 처리 순으로 제거 효율이 감소하였다. 특히 NaOH의 처리를 한 경우에는 다른 전처리를 한 경우보다 매우 높은 제거 효율을 보였는데, 이는 NaOH의 처리 시에는 원래의 천연 제올라이트 내에 존재하는 이온 교환이 가능한 양이온들은 Na⁺이온으로 교환되고, 이때 이온 교환된 Na⁺이온은 모든 양이온에 대해 선택성이 높기 때문으로 사료된다.^{16,21,22)} 그러나 Ca(OH)₂ 처리를 한 경우에는 3.1에 언급한 바와 같이 Si/Al 비가 4 이상으로 크기 때문에 천연 제올라이트 내에 존재하는 이온 교환이 가능한 모든 양이온들이 Ca²⁺으로 교환되기는 어렵고, 일부 교환된 Ca²⁺과 중금속 이온과의 선택성에 따라 제거 효율의 차이를 나타내는 것으로 보여진다. 한편 NaOH와 HCl로 연속 처리한 경우에는 천연 제올라이트는 H⁺로 이온 교환되는데 이때 H⁺이 너무 많이 이온 교환되면 골격 내의 구조 일부가 파손되어 NaOH 처리보다 제거 효율이 감소되는 것으로 보여진다. 이러한 결과는 Semmens와 Martin¹⁶⁾의 실험 결과와 일치하는데, 이들에 의하면 천연 제올라이트 clinoptilolite를 NaCl농도를 달리하여 전처리한 제올라이트에 대한 Cu와 Cd의 제거 실험에서 NaCl농도가 높을수록 제올라이트 내에 이온 교환능이 매우 높은 Na농도가 증가하여 중금속 제거능이 크게 증가하였고, 또한 Ca농도가 높을수록 이보다 이온 선택성이 낮은 Cd와 Cu의 제거량은 감소한다고 보고하였다. 중금속 종류에 따라서는 천연 제올라이트와 마찬가지로 Pb, Cu, Sr, Mn의 순으로 제거효율이 감소하였다. 이것은 Blanchard 등²³⁾의 Na 치환 제올라이트에 의한 여러 중금속의 선택성 및 이온 교환속도 실험 결과와 일치하였다.

Table 5는 각 천연제올라이트의 전처리에 따른 중금속 제거량의 변화정도를 나타낸 것이다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 전처리 제올라이트에 의한 중금속 제거능을 천연 제올라이트(Y-0, D-0, S-0)와 비교하여 보면, Cu, Mn, Pb, Sr에 대해 NaOH 처리 제올라이트(Y-A,

D-A, S-A)는 각각 2.7~3.4배, 2.6~3.0배, 1.2~1.5배, 2.8~3.6배, Ca(OH)₂ 처리 제올라이트(Y-B, D-B, S-B)는 각각 1.4배, 1.2~1.5배, 1.1배, 1.4배, NaOH와 HCl로 연속처리한 제올라이트(Y-C, D-C, S-C)는 각각 2.0~2.4배, 1.9~2.1배, 1.2~1.4배, 2.1~2.4배로 천연제올라이트의 전처리시 중금속 제거량이 증가함을 알 수 있었다. 중금속 제거량의 증가는 전처리법 사이에서는 NaOH 처리, NaOH와 HCl의 연속처리, Ca(OH)₂ 처리의 순으로 감소하였고, 제올라이트 사이에서는 중금속 종류에 관계없이 중금속 제거능이 가장 낮은 천연제올라이트 S가 전처리시 중금속 제거량이 가장 크게 증가함을 알 수 있었다. 특히 Sr의 경우 S-A는 S-0에 비해 3.6배나 증가하였다. 이는 천연제올라이트 S의 주성분이 small-pore mordenite로서 메탄과 같은 작은 분자만을 흡착하는 세공이 작은 제올라이트이나, 이를 열이나 산, 알칼리 등으로 전처리시 잔여 Al등이 제거되어 5Å 이상의 큰 분자로 흡착할 수 있는 large-pore mordenite로 결정구조 변화없이 바뀌기 때문인 것으로 사료된다.

(3) 흡착등온식

제올라이트의 이온 교환은 흡착의 한가지 형태인 이온 교환흡착으로 간주하여 일반적인 흡착등온식으로 표현할 수 있다.^{16,24)} 일반적으로 수용액중의 특정물질이 흡착제에 의해 제거되는 양은 Freundlich 흡착등온식(식1) 또는 Langmuir 흡착등온식(식2)을 따르는 것이 보통이다.

$$q = KC_e^{1/n} \tag{1}$$

$$q = \frac{q_{max} bC_e}{1 + bC_e} \tag{2}$$

천연 제올라이트 및 전처리 제올라이트를 대상으로 20℃에서 각 제올라이트 1g, 각 중금속 농도 10~200mg/L 범위에서 이온교환 등온실험을 수행하여 각 제올라이트에 의한 중금속의 이온교환능력을 조사하였다. 천연 제올라이트D-0와 전처리 제올라이트(D-A, D-B, D-C)에 대한 Cu의 이온교환능력을 Freundlich식과 Langmuir식에 적용하여 Fig. 7과 8에 나타내었고, 각 제올라이트에 의한 중금속의 이온교환 실험결과를 식(1)과 식(2)에 대입하여 비선형회귀법으로 구한 각 파라미터를 Table 6과 7에 나타내었다. 그림 및 표의 상관계수(r²)에서 보여지는 바와 같이 제올라이트에 의한 중금속 이온교

Table 5. Effect of pretreatment on the heavy metal uptake for each natural zeolite

Heavy Metal ^a	q(mg/g)											
	Y-0 ^b	Y-A ^b	Y-B ^b	Y-C ^b	D-0 ^b	D-A ^b	D-B ^b	D-C ^b	S-0 ^b	S-A ^b	S-B ^b	S-C ^b
Cu	11.0	30.0	15.5	22.0	12.8	35.0	18.0	22.0	8.0	27.0	11.5	19.0
Mn	8.0	21.0	11.0	15.0	10.0	29.5	15.0	21.0	6.5	17.5	8.0	12.5
Pb	30.0	41.0	31.5	36.0	40.0	49.0	42.0	46.0	25.0	38.0	27.0	34.0
Sr	9.5	28.0	13.0	19.5	11.8	32.5	16.0	25.0	7.0	25.0	10.0	17.0

a : Heavy metal concentration : 100 mg/L

b : Zeolite : 1 g/500 mL

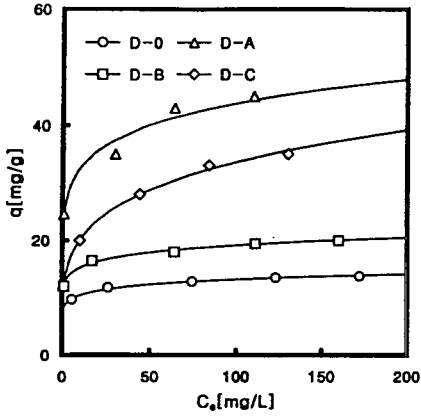


Fig. 7. Copper ion exchange capacity of natural(D-0) and pretreated zeolites(D-A, D-B and D-C) as described by Freundlich equation.

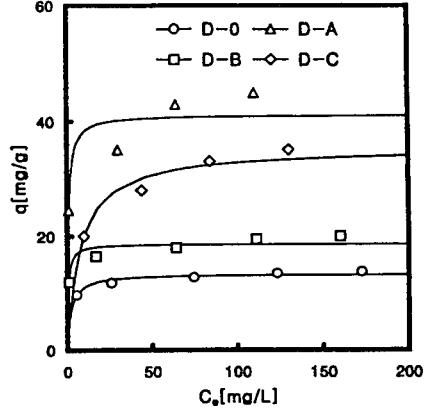


Fig. 8. Copper ion exchange capacity of natural(D-0) and pretreated zeolites(D-A, D-B and D-C) as described by Langmuir equation.

Table 6. Freundlich isotherm parameters for heavy metal ion exchange by natural and pretreated zeolites.

Zeolite	Cu			Mn			Pb			Sr		
	K	1/n	r ²	K	1/n	r ²	K	1/n	r ²	K	1/n	r ²
Y-0	4.03	0.248	0.981	2.78	0.236	0.972	8.95	0.325	0.997	3.53	0.260	0.998
Y-A	21.45	0.103	0.991	8.89	0.216	0.993	27.10	0.225	0.986	19.26	0.118	0.999
Y-B	5.43	0.259	0.971	2.70	0.325	0.994	11.13	0.293	0.971	4.51	0.236	0.981
Y-C	9.02	0.232	0.986	4.55	0.292	0.998	11.41	0.332	0.975	6.92	0.246	0.991
D-0	8.24	0.122	0.989	4.45	0.179	0.974	13.17	0.339	0.979	6.25	0.149	0.969
D-A	24.15	0.129	0.971	12.59	0.225	0.998	41.70	0.229	0.999	19.42	0.161	0.976
D-B	12.11	0.110	0.993	4.98	0.245	0.987	19.72	0.269	0.994	8.84	0.138	0.988
D-C	12.00	0.244	0.996	6.70	0.278	0.987	26.79	0.259	0.999	11.37	0.204	0.968
S-0	3.30	0.214	0.983	1.88	0.269	0.973	6.33	0.344	0.994	2.79	0.201	0.982
S-A	17.96	0.131	0.993	7.10	0.222	0.994	20.37	0.451	0.994	16.96	0.128	0.996
S-B	4.80	0.218	0.997	2.30	0.301	0.983	9.13	0.301	0.993	4.07	0.201	0.975
S-C	7.36	0.243	0.972	4.03	0.261	0.998	13.17	0.379	0.990	5.41	0.264	0.994

Table 7. Langmuir isotherm parameters for heavy metal ion exchange by natural and pretreated zeolites.

Zeolite	Cu			Mn			Pb			Sr		
	Q _{max} (mg/g)	b	r ²	Q _{max} (mg/g)	b	r ²	Q _{max} (mg/g)	b	r ²	Q _{max} (mg/g)	b	r ²
Y-0	10.9	0.282	0.958	8.3	0.211	0.971	33.4	0.254	0.942	9.5	0.266	0.939
Y-A	32.6	0.389	0.926	23.4	0.289	0.952	69.9	0.120	0.967	30.4	0.566	0.963
Y-B	17.8	0.112	0.971	11.7	0.154	0.959	42.7	0.118	0.909	14.8	0.101	0.974
Y-C	23.5	0.287	0.962	14.8	0.425	0.925	56.5	0.104	0.954	22.0	0.162	0.965
D-0	13.4	0.452	0.951	9.6	0.687	0.935	47.6	0.329	0.959	11.5	0.247	0.963
D-A	41.2	0.653	0.916	36.9	0.137	0.967	87.0	0.639	0.962	39.1	0.496	0.927
D-B	18.7	0.179	0.931	13.4	0.638	0.922	55.9	0.372	0.946	16.8	0.407	0.956
D-C	35.3	0.128	0.971	24.8	0.133	0.950	77.5	0.181	0.967	26.6	0.051	0.972
S-0	7.8	0.378	0.949	6.7	0.140	0.950	28.8	0.137	0.941	7.0	0.273	0.948
S-A	30.2	0.441	0.929	20.0	0.193	0.947	64.5	0.085	0.973	28.0	0.247	0.958
S-B	12.8	0.136	0.950	9.3	0.143	0.961	31.4	0.279	0.963	11.4	0.109	0.983
S-C	21.4	0.173	0.965	12.1	0.382	0.926	42.9	0.178	0.967	19.2	0.121	0.941

환능력은 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 적절히 표현할 수 있으나 Freundlich 식이 Langmuir식 보다 나은 적합성을 보여 주고 있다.

중금속 이온교환능력은 천연 제올라이트를 전처리함에 따라 증가하였고, NaOH 처리하는 천연 제올라이트보다 Cu, Mn, Pb 및 Sr에 대해 Freundlich식의 K(이온교환용량)는 각각 2.9~5.4배, 2.8~3.8배, 3.0~3.2배, 3.1~6.1배, Langmuir식의 q_{max} (최대 이온교환량)는 각각 3.1~3.9배, 2.8~3.8배, 1.8~2.2배, 3.2~4.0배로 다른 전처리 방법보다 이온교환능력이 크게 향상됨을 알 수 있었고, 특히 천연 제올라이트 S-0의 NaOH 처리 제올라이트 S-A는 각각 6.1배, 4배로 크게 증가하였다.

3.3.2. 혼합 중금속 용액에서 중금속 이온의 제거

대부분의 산업폐수는 다양한 종류의 중금속 이온들이 용해되어 있다. 따라서 이와 같이 여러 종류의 중금속 이온들이 혼합되어 있는 용액에 대한 흡착 특성을 아는 것은 이들 흡착제를 실제 공정에 응용하는데 있어서 매우 중요하다. 따라서 Cu, Mn, Pb, Sr 이온의 농도가 각각 동일하게 50 mg/L씩 되도록 혼합하여 만든 혼합용액

을 사용하여 흡착실험을 행하였다. 혼합 중금속 용액의 경우도 단일 중금속 용액에서와 같이 제올라이트-중금속계는 거의 20분 이내에 평형에 도달하였다.

Table 8은 천연 제올라이트에 대해 각 중금속 이온의 농도가 50 mg/L로 일정하게 만들어진 혼합 중금속 용액의 평형농도에서 구한 각 중금속의 제거량과 초기 농도가 50mg/L인 단일 중금속 용액에서 구한 각 중금속의 제거량을 비교하여 나타난 것이다. 표에서 보여지는 바와 같이 혼합 용액에서 중금속 이온의 제거량은 단일용액에서 비교할 때 크게 감소하였으며, 각 이온의 제올라이트 골조내의 이온 교환능에 따라 이온 교환능이 매우 낮은 Mn의 경우 혼합 용액에서 크게 감소하였다. 혼합 용액에서 각 중금속의 제거량은 단일 용액에서와 마찬가지로 천연 제올라이트 사이에서는 D-0, Y-0, S-0의 순으로, 중금속 사이에서는 Pb, Cu, Sr, Mn의 순으로 감소하였다.

D-0의 경우에 Pb는 단일 용액에서의 제거량이 23.0 mg/g 인데 반해 혼합 용액에서의 Pb의 제거량은 21.6 mg/g으로 감소하였으나 D-0에 의해 제거된 전체 이온의 양은 36.3 mg/g으로 단일 용액에 비해 높아짐을 알 수 있다.

Table 8. Comparison of heavy metal uptakes by natural zeolites in the single and mixed solutions

Natural zeolite ^a	q(mg/g)								Sum ^c
	Cu ^b		Mn ^b		Pb ^b		Sr ^b		
	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	
Y-0	9.0	4.5	7.0	1.8	19.0	17.8	7.5	3.5	28.1
D-0	11.8	6.0	9.0	3.5	23.0	21.6	10.8	5.2	36.3
S-0	7.0	3.3	5.5	1.4	16.0	14.8	6.0	2.8	22.3

a : Zeolite : 1 g/500 mL

b : Heavy metal concentration: 50 mg/L

c : Sum of uptake for all ions in mixed solution

Table 9. Comparison of heavy metal uptakes by natural and pretreated zeolites in the single and mixed Solutions

Zeolite ^a	q(mg/g)								Sum ^c
	Cu ^b		Mn ^b		Pb ^b		Sr ^b		
	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	
Y-0	9.0	4.5	7.0	1.8	19.0	17.8	7.5	3.5	28.1
Y-A	24.0	15.3	17.0	4.9	23.0	21.8	22.5	13.5	55.5
Y-B	12.5	6.5	8.5	2.7	21.0	19.0	10.5	5.0	33.2
Y-C	17.0	9.0	12.0	4.8	22.0	20.5	15.0	10.8	44.6
D-0	11.8	6.0	9.0	3.5	23.0	21.6	10.8	5.2	36.3
D-A	24.0	16.5	20.5	8.8	25.0	24.5	23.5	13.7	63.5
D-B	16.5	8.5	10.5	4.5	24.0	22.0	14.0	7.0	41.5
D-C	20.0	10.8	16.0	6.5	25.0	22.8	17.5	9.0	49.1
S-0	7.0	3.3	5.5	1.4	16.0	14.8	6.0	2.8	22.3
S-A	22.0	12.5	14.5	3.8	22.0	20.2	20.0	11.3	47.9
S-B	9.5	4.5	7.0	2.8	19.0	17.0	8.5	4.0	28.3
S-C	15.5	8.2	10.0	3.8	21.0	18.0	12.5	6.0	36.0

a : Zeolite : 1 g/ 500 mL

b : Heavy metal concentration : 50 mg/L

c : Sum of uptake for all ions in mixed solution

이는 앞서의 초기농도 변화의 영향에서 보여주는 바와 같이 혼합 용액에서의 Pb의 농도는 단일용액의 경우와 비록 동일하지만 중금속의 총부하량은 200 mg/L으로 4 배로 증가함에 따라 제거량이 증가하는 것으로 생각된다. 또한 혼합 용액에서 전체 이온의 농도가 200 mg/L 인 점에 주목하여 초기 농도가 200 mg/L인 단일 용액에서의 각 이온들의 제거량과 비교해보면 가장 이온 선택성이 높은 Pb는 단일 용액에서의 제거량 55.0 mg/g의 66%에 해당하는 제거량을 보였다(Table 4참조). 이러한 특성은 다른 종류의 제올라이트 즉 Y-0와 S-0에 대해서도 유사한 경향을 보였다.

Table 9는 전처리 제올라이트에 대한 경우의 결과로써 혼합 용액에서 중금속 제거량은 천연 제올라이트와 마찬가지로 단일 용액에서 감소하였으나, 천연 제올라이트의 단일 용액과 혼합 용액에서 중금속 제거량을 기준으로 할 때 전처리 제올라이트는 단일 용액에서 보다 혼합 용액에서 중금속 제거능이 향상됨을 알 수 있었다. 특히 단일 용액과 마찬가지로 높은 중금속 제거량을 나타내는 NaOH 처리 제올라이트 Y-A, S-A에 의한 Sr의 제거능은 단일 용액과 혼합 용액에서 각각 약 3배, 4배로 혼합 용액에서 크게 향상되었다. 전처리 방법사이에서는 NaOH 처리, NaOH와 HCl의 연속 처리, Ca(OH)₂ 처리의 순서로 제거능이 감소하였으며, 중금속 사이에서는 Pb, Cu, Sr, Mn의 순서로 제거능이 감소하여 단일 용액에서와 동일한 결과가 얻어졌다.

4. 결 론

경북 동해지방 경주시와 포항시 지역에서 다량 산출되고 있는 3종류의 국내산 천연 제올라이트 (용동리(Y), 대신리(D), 석동리(S))를 채취하여, 이들을 각각 NaOH의 처리, Ca(OH)₂의 처리, NaOH 와 HCl의 연속처리 등으로 전처리를 한 후, X-선 형광법 및 X-선 회절법으로 이들의 화학적 성분과 제올라이트 종류의 변화를 살펴보고 천연 제올라이트와 전처리 제올라이트에 의한 Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺ 등의 2가 중금속이온의 제거능을 검토 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 천연 제올라이트 Y는 mordenite, quartz 및 비결정질 실리카 알루미늄이 혼재된 시료로서 NaOH의 처리시 Na-P1 제올라이트로 전이가 일어났으며, 반면에 천연 제올라이트 D와 S는 각각 clinoptilolite와 mordenite가 주성분이고 mordenite와 clinoptilolite를 부성분으로 함유한 순도 높은 천연 제올라이트 시료로서 염기 및 산처리시 상전이가 일어나지 않았다. 특히 S의 경우에는 상전이는 일어나지 않았지만 small port mordenite에서 large port mordenite로 세공크기가 확장되므로 양이온 교환능력이 크게 향상됨을 알 수 있었다.

2) 천연 제올라이트-중금속계가 평형상태에 도달하는 시간은 초기 중금속농도에 관계없이 20분 이내에 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었고, 초기 농도가 높을수록 중금속이온의 제거율은 낮아지나 단위 무게당 제거량은 증가하였다.

3) 천연 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거능은

천연 제올라이트 사이에서는 D>Y>S의 순이었고, 중금속 사이에서는 Pb>Cu>Sr>Mn의 순이었다.

4) 천연 제올라이트에 의한 중금속의 제거량은 pH가 증가할수록 증가하였고, 특히 pH 5~6범위에서 높은 제거량을 보였다.

5) 전처리 제올라이트는 천연 제올라이트보다 제거효율이 증가하였고, 전처리 방법사이에서는 NaOH 처리, NaOH와 HCl의 연속 처리, Ca(OH)₂ 처리의 순으로 감소하였으며, 특히 NaOH 처리시는 다른 화학적 처리 방법보다 매우 높은 제거효율을 보였다.

6) 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 중금속 이온교환능력은 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 적절히 표현할 수 있으나, Freundlich식이 Langmuir식 보다 보다는 나은 적합성을 보였다.

7) 혼합 중금속 용액에서 중금속의 제거량은 단일용액에서와 비교할 때 동일 이온에 대해서는 감소하였으나, 제거된 이온의 총량은 증가하였다. 특히 이온교환능이 매우 낮은 Mn은 크게 감소하였다.

8) 전처리 제올라이트의 혼합 중금속 용액에서의 중금속 제거능은 단일 용액에서보다 향상되었고, 단일 용액과 마찬가지로 NaOH 처리시 높은 제거량을 나타내었으며, 전처리방법 및 중금속 사이에서는 단일용액과 같은 경향을 보였다.

참 고 문 헌

- 1) Schreeder, E. D., 1977, Water and Wastewater Treatment, McGraw-Hill, New York.
- 2) Vaughan, D. E. W., 1978, Properties of Natural Zeolites, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Sand, L.B. and F.A. Mumpton(Eds.), Pergamon Press, 353~355pp.
- 3) Munson, R. A., 1973, Properties of Natural Zeolites, U.S. Bur. of Mines Rept. of Invest. 7744, 1~3pp.
- 4) Leppert, D., 1990, Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water, Min. Eng., 42(6), 604~608.
- 5) Zamzow, M. Z., B. R. Eichbaum, K. R. Sandgren and D.E. Shanks, 1990, Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, Sep. Sci. Technol., 25(13-15), 1555~1569.
- 6) Pansini, M., C. Colella and M. Degennaro, 1991, Chromium removal from water by ion exchange using zeolite, Desalination, 83(1-3), 145~157.
- 7) Loizidow, M., K. J. Haralambous, A. Loukatos and D. Dimitrakopoulou, 1992, Natural zeolites and their ion exchange behavior towards chromium, J. Environ. Sci. Health Part A, 27(7), 1759~1769.
- 8) Kel'tsev, N. V., 1979, Industrial and hygienic cleaning of gases by an adsorption method, Zh. Vses. Khim. O-va, 24(1), 54~58.
- 9) Aiello, R., C. Colella and A. Di Lorenzo, 1980,

- Utilization of natural zeolites for pollutant removal in gaseous effluents. 1. Sulfur dioxide adsorption on chabazite tuff, *Inquinamento*, 22(5), 41~44.
- 10) Zhang, W. X., H. Yahifo, N. Mizuno, J. Izumi and M. Iwamoto, 1993, Removal of nitrogen monoxide on copper ion-exchanged zeolites by pressure swing adsorption, *Langmuir*, 9(9), 2337~2343.
 - 11) Townsend, A. T. and J. Abbot, 1994, Influence of oxygenated feedstock components on the catalytic cracking of tetralin on HY zeolite, *Fuel Process Technol.*, 37(3), 271~279.
 - 12) Jang, H. J., W. K. Hall and J. d'Itri, 1996, Redox behavior of CuZSM-5 catalysts: FTIR investigations of reactions of adsorbed NO and CO, *J. Phy. Chem.*, 100(22), 9416~9420.
 - 13) Moon, S. B., D. S. Kim and Y. Kim., 1984, A study on the adsorption of CO₂ and C₂H₂ gas with synthetic zeolites and domestic natural zeolites, *J. Sci.(P.N.U.)*, 37, 123~142.
 - 14) Kang, S. J. and K. Wada, 1988, An assessment of the effectiveness of natural zeolites for removal of ammonium and zinc from their dilute solutions, *Appl. Clay Sci.*, 3, 281~290.
 - 15) Kim, Y, D. S. Kim, S. B. Jang and S. Y. Park, 1996, Studies on the removal of metal ions with domestic Pohang zeolites and synthetic zeolites, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 18(5), 587~602.
 - 16) Semmens, M. J. and W. P. Martin, 1988, The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions, *Water Res.*, 22(5), 537~542.
 - 17) Kim, W., S. H. Jung and B. J. Ahn, 1997, Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash, *J. Ind. Eng. Chem.*, 3, 185~190.
 - 18) Song, C. S., H. J. Kim and T. H. Chung, 1998, Effects of particle size and temperature on the ammonium ion exchange by natural zeolites, *J. Korean Soc. Water and Wastewater*, 12(3), 75~80.
 - 19) Ames, L. L., 1960, The cation sieve properties of clinoptilolite, *Am. Miner.*, 45, 689~700.
 - 20) Martin, W. P., 1981, The heavy metal behavior of pretreated and untreated clinoptilolite, Ph.D. thesis, University of Minnesota, Minneapolis, Minn.
 - 21) Kim, D. S. and J. W. Park, 1993, Removal of Cs⁻ and Sr²⁻ ions by natural zeolites, *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, 2(4), 347~356.
 - 22) Breck, D. W., 1974, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, p.10.
 - 23) Blanchard, G., M. Maunaye and G. Martin, 1984, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.*, 18(12), 1501~1507.
 - 24) Bernal, M. P. and J. M. Lopez-Real, 1993, Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials, *Biores. Technol.*, 43, 27~33.