

## 제올라이트를 이용한 중금속 원소들의 흡착 특성

심상권<sup>†</sup> · 박진태 · 김태삼  
한국자원연구소 지구환경연구부  
(1999. 8. 25 접수)

### Adsorption Properties of Heavy Metal Elements using Zeolite

Sang-Kwon Shim<sup>†</sup>, Jin-Tai Park, Tae-Sam Kim  
Earth Environment Research Division, KIGAM, Taejeon 305-350, Korea  
(Received August 25, 1999)

**요 약:** 제올라이트를 사용하여 폐수로부터 중금속 원소들을 제거하기 위하여 조건을 변화시키며 흡착 특성을 조사하였다. 시험한 원소는 독성이 강하여 중금속 오염과 관련이 많은 Cd, Cr, Cu, Pb의 네 가지 중금속 원소들을 선택하였다. 흡착에 영향을 주는 요소로서 제올라이트의 양, 흡착 시간 그리고 pH를 변화시키며 흡착에 의한 제거 효율을 측정하였다. 중금속 용액 50 mL에 대하여 투입된 제올라이트는 2 g 정도가 경제적인 분량이며, 흡착 시간은 30분 정도 반응시키면 최대 흡착을 얻을 수 있었다. Cr과 Cu는 전반적으로 높은 흡착율을 나타내며 낮은 pH 영역에서는 흡착효율이 보다 증가하였다. Cd와 Pb는 95% 내외의 약간 낮은 흡착율을 보이며, Cd는 pH가 낮으면 흡착율이 감소하는 특이한 경향을 보였다.

**Abstract:** The adsorption of heavy-elements to zeolite has been investigated at various adsorptional condition for purification of waste water. Four heavy elements, Cd, Cr, Cu and Pb, were examined, because they are concerned to the major heavy-element contamination. The adsorption efficiencies are measured at the different conditions such as adsorption times and pHs. The practical adsorption was achieved and reaches to maximum within 30 minute by using of 2-g zeolite for 50 mL of heavy-element solution. The overall adsorption efficiencies for Cr and Cu are high and become better at low pH. Cd and Pb have 95% of adsorption ratio and this is lower than other two elements. Cadmium shows an abnormally low adsorption at low pH.

**Key words:** zeolite, adsorption, heavy element

### 1. 서 론

제올라이트는 3차원적 입체구조를 갖는 규산 알루미늄 결정체로 내부결정의 종류에 따라 규칙적인 크기의 세공을 가지고 있을 뿐만 아니라 이온교환이 가능한 양 이온을 포함하고 있다. 제올라이트는 이러한 구조적 특성에 의해 이온 교환성과 선택적 흡착능을 가지며 촉매, 흡착제, 이온교환제 등 제올라이트의 응용 분야가 급속도로 확산되고 있다. 제올라이트의 종류에는 각 결합 단위간의 결합 형태에 의해 결정되는 세공 구조 형

태에 따라 A, X, Y, 그리고 Pentasil형으로 구분되고<sup>1</sup> 제조법에 따라 겔형 제올라이트와 점토원 제올라이트의 두 가지로 구분되는데<sup>2</sup> 점토원 공정은 고령토<sup>3</sup> 및 Husk ash<sup>4</sup> 함 알루미늄 물질을 출발물질로 하고 있다. 최근 제올라이트의 이온 교환성을 이용한 연구가 활발하게 진행되고 있는 바 이것을 이용한 분야로는 폐수 중의 중금속 및 암모니아/암모늄 이온의 제거,<sup>5-8</sup> 폐기물 중의 방사능 물질 제거,<sup>9,10</sup> 합성용 빌더(builder),<sup>11,12</sup> 농업에서 암모늄, 칼륨 영양원<sup>13</sup> 등을 들 수 있다. 합성 세제용 빌더로서의 제올라이트 이용은 1960년대 이후 빌더로 널리 사용해진 STP(sodium tetra-phosphate) 및 명반(alum) 등이 부영양화(eutrophication)를 일으켜 수질오염의 원인이 되기 때문에 다른 물질로 대체되고 있고,

<sup>†</sup>Corresponding author

Phone: 042-868-3650 Fax: 042-861-9727

E-mail: skshim@kigam.re.kr

환경 보호를 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 산업 폐수중에 존재하는 중금속 원소들이 하천이나 강물을 오염시키는 중요한 원인이 되기 때문에 이와 같은 중금속 원소들을 제거시킴으로써 수질 오염을 방지해야만 할 실정에 있다. 이러한 중금속 원소들의 흡착에 사용되는 제올라이트는 입경이 작을수록 이온 교환능이 좋은 것으로 밝혀져<sup>14</sup> 1 μm이하의 제올라이트를 합성하려고 노력하고 있다. 일반적으로 제올라이트는 천연적으로 얻어지는 것도 있지만 대부분 합성하여 사용한다. 그 예로 Mizusawa사에서는 montmorillonite 점토를 산으로 처리하여 점토 구조를 파괴한 후 결정화시켜 0.1-1 μm의 소형 제올라이트 결정을 합성하였고,<sup>15</sup> 과량의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 분체로서 분산성이 좋은 1 μm이하의 구형 제올라이트를 합성하였다.<sup>16</sup>

본 연구에서는 시중에서 판매되고 있는 합성 제올라이트를 흡착제로 사용하여 Cd, Cr, Cu, Pb 등 네 가지 중금속 이온들에 대한 액상 흡착 반응을 실시하였다. 대상으로 선정된 원소들은 산업 폐수에 존재하는 중금속 원소들로서 인체에 유해하며 여러 가지 질병을 유발시키는 대표적인 원소이다. 실험에서는 흡착제로 사용된 제올라이트의 양, 흡착시간, 중금속 원소의 농도, pH 등 흡착 반응 조건에 따른 흡착량의 변화를 조사하였다. 최적의 흡착 조건을 구하여 중금속 오염 폐수를 정화하고 처리할 수 있는 방법을 마련하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약, 기구 및 측정기기

제올라이트를 이용한 중금속 원소들의 흡착특성을 조사하기 위하여 사용한 검정곡선 작성용 표준용액은 SPEX사제 ICP-AES용 1000 μg/mL Cd, Cr, Cu, Pb 표준용액이었으며 실험에 사용된 물은 Milli-Q 순수장치를 통과한 비저항 16 MΩ·cm의 탈이온수이었다. 교반실험을 위하여 일정한 속도(100 rpm)로 회전하는 magnetic stirrer(Thermolyne, model S46410)를, pH 조절을 위해 사용된 시약은 Aldrich사 아세트산(순도 99.7%)과 암모니아수(순도 98%)를, 이 때 사용된 pH meter는 Nova사의 pH/ion meter 210D를 사용하였으며 흡착제거 되어 액상에 남아있는 이들 네 가지 중금속 원소들에 대한 측정은 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES: Jobin Yvon, JY 38 plus)를 사용하여 측정하였다.

### 2.2. 시료준비

흡착실험에 사용된 제올라이트는 시중에서 판매되고 있는 1A 형태로서 300 mesh 이상으로 분쇄된 미세 분말을 구입하여 사용하였다.

### 2.3. 실험방법

제올라이트를 이용한 Cd, Cr, Cu, Pb 등 네 가지 중금속 원소들의 흡착특성에 대한 최적조건을 조사하기 위하여 우선 100 ppm 혼합 중금속 용액에서의 제올라이트의 양에 대한 변화시험, 교반시간 변화시험, 농도 변화시험, pH 변화시험을 실시한 후 액상에 남아있는 이들 네 가지 중금속 원소들을 측정하여 흡착제거율을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 제올라이트 양의 변화에 대한 영향

우선 미분쇄된 분말시료인 제올라이트 1, 2, 3, 4, 5g을 각각 150 mL 비이커에 취한 후 Cd, Cr, Cu, Pb 등 네 가지 중금속 원소들의 100 ppm 혼합용액 50 mL를 각각 넣어 100 rpm의 속도로 30분간 교반시킨 다음 액상을 분리하여 액상에 남아있는 이들 네 가지 중금속 원소들을 측정하였다. 측정결과는 Table 1과 같이 모든 원소들에 대해서 사용된 제올라이트의 양이 증가함에 따라 흡착제거율이 약간 감소하는 경향이 있었으나, 2g 이후에는 큰 변화가 없는 것으로 보아 2g 일 때가 가장 좋은 조건임을 알 수 있었다.

### 3.2. 교반시간 변화에 대한 영향

미분쇄된 제올라이트 분말 2g을 150 mL 비이커에 취한후 네 가지 중금속 원소들의 100 ppm 혼합용액 50 mL를 각각 넣어 100 rpm의 속도로 5, 10, 15,

Table 1. Elemental concentration in the adsorption treated solution

Zeolite (g)	Residual Concentration (ppm)			
	Cd	Cr	Cu	Pb
1	0.78	0.65	0.10	4.25
2	0.51	0.48	0.03	3.10
3	0.50	0.47	0.03	3.08
4	0.49	0.48	0.03	3.09
5	0.48	0.47	0.028	3.08

Table 2. Effects on various agitating time

Agitating time(min)	Residual Concentration (ppm)			
	Cd	Cr	Cu	Pb
5	2.25	4.40	1.34	5.00
10	2.10	0.14	1.16	4.30
15	1.95	0.07	1.09	3.80
20	1.43	0.05	1.06	3.80
25	1.33	0.04	0.70	3.20
30	0.51	0.03	0.48	3.10

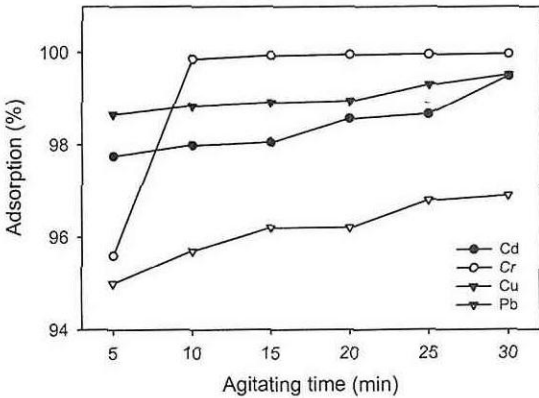


Fig. 1. Removed adsorption percentage on various agitating time.

20, 25, 30분간 교반시간을 변화시켜 흡착 실험을 한 후 용액속의 이들 중금속 원소들의 농도를 측정하였다. 측정결과는 Table 2와 같이 단일 중금속 용액에서는 교반시간이 증가함에 따라 용액속의 중금속 원소들의 농도는 모두 감소함을 알 수 있었으며, 식에 따라 흡착제거율을 구하였다.

$$\text{흡착제거율(\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i}$$

여기에서,  $C_i$ 는 시료의 초기농도(ppm)이고,  $C_f$ 는 흡착 반응 후 시료농도(ppm)이다. 이 식으로부터 구한 흡착제거율은 Fig. 1과 같이 네 가지 중금속 원소들은 교반시간이 증가함에 따라 흡착제거율은 서서히 증가함을 알 수 있었다. 또한 Cr의 경우에는 10분이 지나면 급격한 흡착율을 나타내었고, 30분 동안 처리하면 Pb를 제외한 나머지 중금속 원소들의 흡착제거율은 모두 99.5% 이상으로 매우 높았다. 결과적으로 Pb이외에는 반응시간이 30분 정도면 충분히 제거됨을 알 수 있었

Table 3. Effects on various concentration of four heavy metal elements

Original Solution (ppm)	Residual Concentration (ppm)			
	Cd	Cr	Cu	Pb
10	0.84	0.17	0.26	2.30
30	1.63	0.49	0.39	3.00
50	2.60	0.55	0.41	3.20
70	3.04	0.73	0.42	3.30
100	2.88	0.79	0.50	3.50

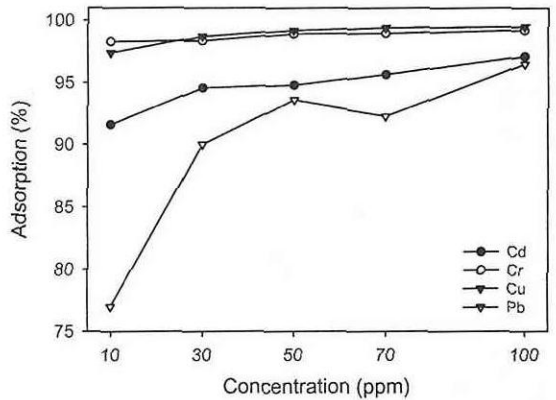


Fig. 2. Removed adsorption percentage on various concentration of each heavy metal elements

다. 또한 흡착제거율은  $Cr > Cu > Cd > Pb$  순으로 나타났으며 Cu와 Cd는 30분에서 비슷한 흡착제거율을 나타내었다.

### 3.3. 농도변화에 대한 영향

미분쇄된 제올라이트 분말 2g을 150 mL 비이커에 취한후 네 가지 중금속 원소들의 혼합 용액 10, 30, 50, 70, 100 ppm 용액 50 mL를 각각 넣고 100 rpm의 속도로 30분간 교반시켜 흡착실험을 한 다음 액상에 남아있는 중금속 원소들의 농도를 각각 측정하였다. 측정결과는 Table 3과 같으며 흡착제거율로 계산하여 얻어진 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 10 ppm농도의 경우 Pb가 77%로 최저 흡착제거율을 보인 반면 나머지는 모두 91%이상의 제거율을 나타내었으며 농도가 증가할수록 이들 제거율이 모두 증가함을 알 수 있었다. 대체적으로 Cd와 Pb를 제외한 중금속은 30 ppm이상 용액에서 98% 이상의 제거율을 보인 반면 Cd와 Pb는 각각 최대 100 ppm용액에서

Table 4. Effects on various pH of each heavy metal elements

pH	Residual Concentration (ppm)			
	Cd	Cr	Cu	Pb
2	0.89	0.01	0.02	3.00
3	0.49	0.02	0.05	3.10
4	0.40	0.02	0.08	3.30
5	0.31	0.06	0.13	3.50

97%와 96%의 제거율로 상대적으로 낮은 값을 나타내었다.

3.4. pH 변화에 대한 영향

제올라이트 분말 2g을 150 mL 비이커에 취한후 pH를 각각 2, 3, 4, 5, 6으로 조절한 100 ppm의 혼합 중금속 용액 50 mL를 넣고 앞에서와 동일한 조건으로 흡착 실험을 하였다. 이때 pH 6의 경우에는 침전물이 형성되기 때문에 실험대상에서 제외하였다. pH 조절은 0.1 M 아세트산과 0.1 M 암모니아수를 사용하였으며 흡착 실험후 액상에 남아있는 각 중금속 용액의 농도는 Table 4와 같다. 이 결과에서 보는 바와 같이 Cd의 경우에는 pH가 증가함에 따라 농도가 감소하였으나 Cr, Cu, Pb의 경우에는 오히려 증가함을 알 수 있었다. 따라서 pH에 의한 영향으로 Cd는 pH가 높을수록 흡착 제거량이 증가하며 Cr, Cu, Pb는 pH 2에서 최대 흡착 제거량을 나타내었고 pH가 높아질수록 흡착제거량이 감소함을 알 수 있었다.

4. 결 론

합성 제올라이트를 이용한 Cd, Cr, Cu, Pb 등 네 가지 중금속 원소들에 대한 흡착특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제올라이트의 양의 변화에 대한 Cd, Cr, Cu, Pb 등 네 가지 중금속 원소들에 대한 흡착특성을 연구한 결과 흡착제거량은 2g일 때가 가장 높음을 알 수 있었다.

2. 흡착특성을 좌우하는 교반시간의 변화에 대한 이들 원소들의 흡착특성은 교반시간에 따라 흡착제거율은 서서히 증가하며 Cr은 10분에서 급격한 증가를 나타내었고 30분에서 Pb를 제외한 나머지 중금속 원소들의 흡착제거율은 모두 99.5%이상으로 매우 높은 제거율을 나타내어 Pb 이외에는 흡착 교반시간으로 30분이면 충분

분히 제거됨을 알 수 있었다.

3. 농도변화에 따른 제올라이트의 흡착특성은 10 ppm 농도의 경우 Pb는 77%로 최저제거율을 보인 반면 나머지는 모두 91%이상의 제거율을 나타내었으며 농도가 증가할수록 흡착제거율은 모두 증가하는 경향이 있었다. 대체적으로 Cd와 Pb를 제외한 중금속은 30 ppm 이상 용액에서 98%이상의 제거율을 보인 반면 최대 100 ppm 용액에서 Cd와 Pb는 각각 97%와 96%의 흡착율로 상대적으로 낮은 값을 나타냄을 알 수 있었다.

4. pH변화에 따른 제올라이트에 의한 흡착특성을 보면 Cd의 경우에는 pH가 증가함에 따라 농도가 감소하여 흡착제거율이 증가하였으며 Cr, Cu, Pb의 경우에는 오히려 농도가 증가하여 흡착제거율이 감소함을 알 수 있었다. 따라서 많은 양의 Cd를 제거하기 위해서는 pH를 5정도로 높게 조정하고 Cr, Cu, Pb를 제거하기 위해서는 pH를 2정도로 낮추어 조정하여 제거하는 것이 바람직하다 하겠다.

참고문헌

1. Douglas M. Ruthven, "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", 2nd Ed., vol. 2, p. 265, Donald W. Breck, Ed., Wiley, New York, U.S.A., 1984.
2. Patricia L Layman "Detergents shift focus of zeolites market", *Chem. & Eng. News*, 60(39), 10-13 (1987).
3. Antonio de Lucas *et al*, "Synthesis of 13x Zeolite from Calcined Kaolins and Sodium Silicate for use in Detergents", *Ind. Eng. Chem. Res.* 31(9), 2134-2139 (1992).
4. Areun V. Rawtani *et al*, "Synthesis of ZSM-5 Zeolite using Silica from Rice Husk Ash", *Ind. Chem. Eng. Res.* 28(9), 1411-1414 (1989).
5. Suzuki, M and Ha K. S, "Process of PACHEC 83", 4(265), (1983).
6. King, J, E., Hopping, W. D and Holman, W. F, "*Journal WPCF*", 52(2857), (1980).
7. 박준구, "제올라이트 4A 충전탑에서 카드뮴 이온교환에 관한 연구", 연세대학교 대학원 석사학위논문 (1984).
8. Semmens, M, *J AICH E. Symp.* 76(367), (1979).
9. Bray, L, A and Fullam, H, T, *Adv in Chem.* 101(450), (1970).
10. Kawamura, F and Montojima, K, *Nuclear Tech.*, 58 (242), (1983).
11. Jakobi, G., Krings, P., Schwuger, M, J and Smolka, H,

- U.S. Patent 4,083,793 (1987).
12. Phenicie, R, E and Wise, R, M, U.S. Patent 4,096,081 (1987).
  13. Sherman, J. D. Adsorption and Ion Exchange Separations, AICHE. Symp. **74**(98), (1978).
  14. Kur Zendorfer, C. P., Lipard, M. and Von Rybinsk, W. "Sodium Aluminates in the Washing Process", *Adv in Chem.* **25**(2), 676-682.
  15. Nakazawa, T. *Yukagaku*, **32**(202), (1982).
  16. 일본 공개 특허 56-59618.