한국환경과학회지 제10권(제6호), 451~459, 2001
J. of the Korean Environmental Sciences Society

송이로부터 골프장 농약 제거를 위한 합성 제올라이트의 개발

감 상 규* · 안 병 준** · 주 창 식 · 이 민 규
부경대학교 화학공학부, *제주대학교 환경공학과, **전북대학교 화학교육과
(2001년 7월 21일 접수; 2001년 11월 23일 채택)

Development of Synthetic Zeolites from Scoria for Pesticides Removal in the Golf Course

Sang-Kyu Kam*, Byoung-Joon Ahn, Chang-Sik Ju and Min-Gyu Lee**
Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
**Department of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 609-736, Korea*
***Department of Chemistry Education, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea*
(Manuscript received 21 July, 2001; accepted 23 November, 2001)

Adsorption characteristics of triadimefon and diniconazole(pesticide) by natural zeolite(CLI_N) and several synthetic zeolites were investigated. The synthetic zeolites used in this study were as follows: Faujasite synthesized from coal fly ash(FAU_F); Zeolite synthesized from the mixture of FAU and Na-P1 synthesized from the ratio of Cheju scoria 6 to coal fly ash 4 by weight($(FAU + Na\text{-}P1)_{SF}$); waste fluid catalytic cracking catalyst(FCC_W). The distribution coefficient, K_D and Freundlich constant, K_F decreased in the following sequence : $FCC_W > FAU_F > (FAU + Na\text{-}P1)_{SF} > CLI_N$ among the zeolites. The distribution coefficient and the adsorption capacity of $(FAU + Na\text{-}P1)_{SF}$ for pesticides were 4.4 and 2.6 times higher for triamefon, and 2.0 and 2.4 times higher for diniconazole than those of CLI_N, respectively.

Key words : adsorption, triadimefon, diniconazole, pesticide, zeolite, golf course

1. 서 론

제올라이트는 $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$의 화학식(여기서 M은 원자가 n인 금속양이온, x,y 및 w는 상수)으로 표시되는 결정성 다공성의 알루미노실리케이트로서 즉 정사면체 정점에 4개의 산소가 있고 중심에 Si 또는 Al 원소가 위치하여 이루어진 기본단위가 서로 산소를 공유하며 무한히 규칙적으로 연결되어 있는 것으로 결정 내부에서는 매우 잘 발달된 통로(channel)과 동공(cage)들이 있고 세공안에는 물분자와 이온교환 가능한 양이온이 골조의 산소원자와 결합되어 있다. 제올라이트의 물분자는 가열에 의해 제거될 수 있으며, 탈수된 제올라이트는 void volume이 매우 커서 같은 부피를 가지는 다른 어떤 물질보다도 비표면적(specific surface area)이 커진다. 또한 제올라이트 내에 존재하는 양이온은 다른 이온에 의해 교환될 수 있고, 양이온의 종류에 따라 제올라이트 골조내에서 차지하는 위치가 달라진다. 따라서 교환된 양이온의 크기와 점유한 위치에 따라 제올라이트의 세공 크기가 달라질 수 있고[1], 크기 및 모양이 일정한 분자만을 선택적으로 분리할 수 있기 때문에 제올라이트는 분자체라 불리기도 한다[2].

이러한 다양한 특성을 지니는 제올라이트는 순수한 형태로 얻어지는 합성 제올라이트와 천연 제올라이트로 나눌 수 있다. 합성 제올라이트의 대부분은 석유화학 공정의 촉매 원료로 사용되며, 경수연화제로 세제에 첨가되는 양도 상당하다. 천연제올라이트의 용도는 주로 농업용으로 토양 개량제,

Corresponding Author, Min-Gyu Lee, Div. of Chem. Eng., Pukyong Nat'l Univ., Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1468
E-mail : mglee@pknu.ac.kr

비료 첨가제, 양식이나 가축사료 배합제, 그리고 기체 또는 액체의 건조제 등을 들 수 있다[3-5]. 또한 산업폐수중에 함유된 각종 중금속 및 방사능 동위원소 제거[6-9], H_2S, CO_2, 기체의 제거 및 자동차의 배출가스에 포함된 SO_x 및 NO_x 기체의 제거[10-12]에 응용될 수 있다.

제주도 송이(scoria)는 화산이 폭발할 때 분출된 여러 물질 가운데 다공질의 화산암, 화산모래, 기타 화산회 등이 혼합되어 고열에서 소성된 소성체로 이루어진 기공율이 높은 화산성토로 비중이 약 1.0 g/cm^{3}로써 모래의 비중 1.60-1.70 g/cm^{3}에 비해 가벼운 매질이며, 흡수율도 25.3%로써 모래 0-25와 비교할 때 상당히 높은 천연 자원이다. 송이에는 실리카와 알루미나 성분이 다량 함유되어 있으므로 이를 처리하여 환경오염물질 제거 효율이 우수한 제올라이트 유사물질로 만들면, 경제적인 흡착제로의 부가가치를 높일 수 있을 것이다. 이를 위해 선행 연구[13]에서 송이로부터 Na-P1 등 5종의 제올라이트를 합성하여 수종의 중금속에 대한 흡착능을 검토한 결과 송이 및 천연 제올라이트에 비해 각각 20배 이상, 3배 이상의 높은 흡착능을 보임을 알 수 있었다.

본 연구에서는 최근 관심이 집중되고 있는 골프장 농약 제거를 위해 송이로부터 농약 흡착능이 우수한 합성 제올라이트를 개발하고자 하였다. 농약은 분자량이 크므로 가능한 세공크기가 큰 제올라이트를 합성하고, 이것과 송이로부터 기 합성한 Na-P1 등 5종의 제올라이트, 골프장의 훼어웨이 등에 포설되고 있는 천연 제올라이트, 석탄재로부터 합성한 세공이 큰 제올라이트, 석유화학 분해반응의 촉매의 주성분으로 폐기된 세공이 큰 제올라이트 등을 사용하여 골프장에 널리 사용되고 있는 수종의 농약에 적용, 흡착능을 비교·검토하여 농약 흡착능이 우수한 제올라이트를 밝혀 내고, 천연 제올라이트와의 대체 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

송이는 남제주군 안덕면 동광리에서 채취한 것을 사용하였고, 제주도 골프장의 훼어웨이 등에 포설되고 있는 천연 제올라이트는 이를 공급하는 (주)두레산업에서 제공받았다. 제올라이트의 합성에 사용된 석탄재는 충남 보령 화력발전소로부터 구입한 것이며, 흡착 실험에는 본 연구자 등이 합성한 세공이 큰 Faujasite(FAU) 제올라이트를 사용하였다. 석유화학 분해반응 촉매의 주성분으로 폐기된 세공이 큰 제올라이트는 합성 FAU 제올라이트로 순천대학교 폐기물 연구소에서 제공받은 것으로, 이는 FAU 합성 후 steam treatment에 의해 대부분의 Al을 제거하고, 제거된 Al 자리를 Si 화합물을 첨가하여 Si으로 치환되었고, 여기에 적당량의 binder를 첨가한 제올라이트이다. 그리고 송이로부터 합성된 Na-P1, Sodalite Octahydrate(SOD), Analcime (ANA), Nepheline Hydrate(JBW), Cancrinite(CAN) 등 5종의 제올라이트를 사용하였다.

본 실험에 사용된 농약은 GmbH 제품인 Triazole계 비극성 농약인 Triadimefon, Diniconazole을 사용하였으며, 유기용매는 HPLC grade를, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였다. 농약 용액의 제조는 acetone으로 녹인 후 탈이온화 증류수로 각 농약의 물에 대한 용해도 이하로 희석하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 송이로부터 제올라이트의 합성 및 제올라이트의 물리화학적 특성

송이로부터 제올라이트 합성실험이 용이하도록 시료를 잘게 분쇄하여 입자크기를 표준화시킨 후, 압력 반응기에 일정량의 송이를 넣고 농도가 다른 NaOH 용액을 가하여 온도와 시간을 변화시켜 가면서 수열 반응시킨 다음, 반응하지 않고 남아있는 NaOH를 제거하기 위해 증류수로 충분히 씻고, 건조시켜 X-ray Diffractometer(XRD, Rigaku, max /III A)로 나타나는 피이크의 세기와 위치를 조사하여 합성 제올라이트를 확인하였다. 송이로부터 합성된 제올라이트 외에 본 실험에 사용된 제올라이트도 역시 XRD로 확인하였다.

각 제올라이트는 물로 수회 세척한 후 105℃에서 일정 시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후 표준체로 걸려서 일정한 크기(200/270mesh)로 분쇄하고, 탈이온화된 증류수로 세척하였으며, 표면에 묻어있는 미립자와 불순물을 제거하기 위해 증류수에 담가둔 후 다시 6-7회 탈이온화된 증류수로 세척 후 105℃에서 일정 시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 각 제올라이트의 화학 조성은 X-ray Fluorescence Spectrometer(Shimadzu XRF-2100)를 사용하여 분석하였고, 유기물 함량은 Walkey-Black법, 표면적은 고전적인 BET 법[14]으로 N_2 가스를 사용하여 측정하였고, 양이온 치환용량(CEC)은 1M CH_3COONH_4 법[15]으로 측정하였다.

2.2.2. 제올라이트의 골프장 농약 흡착능

제올라이트의 농약 흡착 실험은 일정 농도의 농약 Triadimefon의 경우 2, 4, 6, 8, 10mg/ℓ, Din-

iconazole의 경우 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3.0mg/ℓ) 20 mℓ를 50mℓ 폴리에틸렌 원심분리관에 가하고, 여기에 상기 각 제올라이트 0.1g을 넣은 후, 25℃에서 135회/분의 속도로 3시간 항온 진탕시켰다. 이 시간은 예비 실험에서 평형에 도달하기에 충분한 시간이었다. 4000rpm에서 20분 동안 원심분리하여 상등액 10mℓ를 취하고, 여기에 n-Hexane 50mℓ, 포화 NaCl 10mℓ를 가하고 2분간 강하게 진탕한 후 정치하여 n-Hexane 층을 무수 Na_2SO_4를 넣은 여지를 통과시켜서 수분을 제거하고, 이를 회전 증발 농축기(Buchi R-124)로 용매가 1mℓ 정도 남을 때까지 농축하였다. 그리고 n-Hexane으로 5mℓ가 되게 한 후 Gas Chromatograph(HP 5890 series Ⅱ)-Electron Capture Detector(ECD)로 분석하였다. 또한, 공시험을 행하여 이 때 사용된 농약의 농도와 상등액 중의 농도와의 차이를 흡착된 양으로 계산하였다.

농약 흡착능은 Linear 흡착 등온식 및 토양 중 농약 흡착 연구에 광범위하게 사용되고 있는 Freundlich 흡착 등온식[16-18]에 적용하여 해석하였다.

Linear 흡착등온식은 식 (1)과 같이 표현되어 진다.

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad (1)$$

여기서 q_e는 평형 상태에서 제올라이트의 단위 무게당 흡착된 농약의 양(mg/g), 즉 평형 흡착량, K_d는 평형 상태에서 용액내의 농약의 농도와 제올라이트의 단위 무게당 흡착된 농약의 양과의 비를 나타내는 분배계수이다. 이 식은 직선의 관계를 나타내는 일정한 농도 범위 내에서 이용되며, 농약의 농도가 증가함에 따라 농약의 흡착량은 상대적으로 증가하거나 감소되어 곡선의 형태로 나타난다.

Freundlich 흡착 등온식은 식 (2)와 같이 표현되며, 이를 선형화하면 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$\log q_e = \log K + (1/n) \log C_e \quad (3)$$

여기서 K와 $1/n$ 는 Freundlich 상수이다. K는 각 제올라이트에 대한 농약의 상대적 흡착용량을 나타내는 지표이고, $1/n$는 용액 중 흡착된 농약의 양과 흡착량 사이의 직선성 정도를 나타낸다. 평형 흡착량 q_e는 식 (4)에 의해 구하였다.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{M} \quad (4)$$

여기서 C_o는 초기 농약의 농도, V는 용액의 부피(mL), M는 제올라이트의 양(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 송이의 물리화학적 특성

Fig. 1은 송이의 X-선 회절 피이크로, 송이의 주결정상은 사장석(Plagioclase, Pl), 휘석(Pyroxene, Py), 자철석(Hematite, H)으로 이루어져 있음을 보여 준다. 사장석은 Ca이 많은 Anorthite, 휘석은 Diopside가 주종을 이루었다. Anorthite는 조암광물로서 $CaAl_2Si_2O_8$ 조성을 가지며 보통 albite결정이 10~0%, anorthite 결정이 90~100% 함유된 광물을 말한다. 휘석(pyroxene)은 인접한 4면체끼리 2개의 산소원자를 공유하는 규소 4면체의 단일 사슬로 된 결정구조를 갖고 있다.

Table 1은 제주 송이의 광물 조성을 나타낸 것으로, 지역 또는 색깔에 따라 다소 조성이 다르지만 사장석(Plagioclase), 감람석(Olivine), 휘석(Pyroxene), 자철석(Hematite), 유리질 등이 주성분인 것으로 알려져 있다[19]. Fig. 1에서 확인은 되지 않았지만 제주 송이에 포함된 것으로 알려진 감람석은 금속을 함유하는 8면체 사슬이 독립된 SiO_4 4면체들을 연결하고 있는 사방정계결정구조를 가지며 보통 마그네슘 감람석(Mg_2SiO_4)과 철 감람석(Fe_2SiO_4)으로 나누어진다.

Table 2는 본 실험에 사용된 송이의 화학 조성 결과를 나타낸 것으로, SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3의 함량이 약 77%로 송이의 주요 구성 물질임을 알 수 있었다. 강열감량(LOI)는 주로 광물의 수분 함량 및 가연성 성분의 함량을 나타내며, 일반적으로 이 값이 클수록 표면적이 크다는 것을 의미한다.

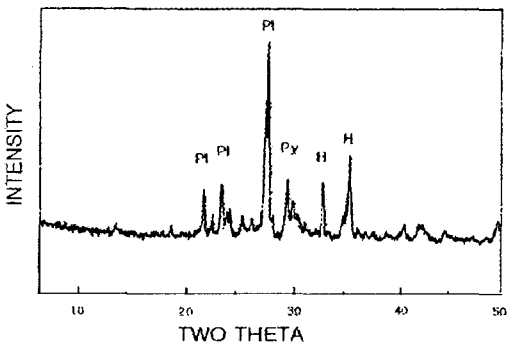

Fig. 1. XRD pattern of Cheju scoria used in this study. (Pl: Plagioclase, Py: Pyroxene; H: Hematite)

Table 1. Mineral composition of Cheju scoria (wt %)

Plagioclase	Olivine	Pyroxene	Hematite	Glass
50-65	10-20	5-15	0-5	5-10

Table 2. Chemical composition of Cheju scoria (wt %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	LOI#
47.48	16.93	13.00	7.45	4.37	1.63	3.54	2.65	0.16	0.64	1.65

LOI#: Loss on ignition

3.2. 송이로부터 제올라이트의 합성

송이 성분 중 제올라이트로 전환될 수 있는 것은 유리질 실리카알루미나 및 사장석이고 Na-P1, SOD, ANA, JBW, CAN 등 5종의 제올라이트가 만들어짐을 선행 연구[13]에서 확인하였다. 선행 연구를 통해서 염기농도, 반응온도 및 반응시간을 변화시킴으로서 각각의 제올라이트를 비교적 순수하게 얻을 수 있었으며, 수열 합성법뿐만 아니라 reflux법, 마이크로웨이브 합성법 등의 방법도 적용될 수 있음을 알았다. 본 연구는 골프장의 농약 성분을 흡착 제거할 수 있는 제올라이트를 개발하여 농약 제거 가능성을 연구하고자 하는 것으로써, 농약 성분을 흡착할 수 있기 위해서는 합성된 제올라이트의 세공 입구 크기가 적어도 7Å이상은 되어야 하며, 또한 농약 성분이 중성이나 양이온성 또는 음이온성 인가에 따라 제올라이트의 극성도 조절되어야 한다. 따라서 농약 흡착제거를 위한 제올라이트의 합성에 있어서 우선적으로 세공크기가 큰 제올라이트를 만들 수 있어야 할 것으로 사료되었다.

세공크기가 큰 제올라이트로는 영일만 부근에서 얻어지는 천연 제올라이트인 Mordenite 또는 Clinoptilolite를 들 수 있고, 또 한가지로는 석유화학 촉매로 많이 이용되는 FAU를 생각할 수 있다. 그 이외에 ZSM-5, 제올라이트 베타, MCM 계열 등도 가능하겠지만 이들은 모두 비싼 유기 템플레이트를 첨가하여야하고 천연에서 얻어지지도 않기 때문에 합성에서 배제하였다. 또한 Mordenite나 Clinoptilolite는 비교적 고온을 요하고 합성 범위가 매우 좁으며, 합성시간도 많이 필요로 할 뿐만 아니라 유기 주형물질이 있어야 합성이 용이하다. 따라서 고려 가능성이 있는 물질로는 비교적 낮은 온도에서 안정하게 얻어지며, 천연에서도 산출되는 FAU이라 사료된다. 석탄재의 성분에서 제올라이트로 전환되는 것은 주로 50%이상이 넘는 유리질 실리카알루미나이며 그 조성이 FAU 조성과 비슷한 경우 100°C 이하의 낮은 온도에서 얻어질 수 있다. 따라서 선행 연구 경험을 토대로 송이로부터 FAU를 만드는데 초점을 두었다.

송이를 재료로 반응 온도, 염기농도, 반응시간 등을 변화시켜가며 제올라이트를 합성해 본 결과, 석탄재를 원료로 하여 얻어지는 제올라이트 종류의 대부분을 얻을 수 있었으나 FAU 제올라이트는 만들어지지 않았다. 또한 FAU seed를 추가하여 온도, 염기농도, 반응시간 등을 변화시켜 보았지만 역시 FAU 제올라이트는 만들어지지 않았다. 이에 대한 가능한 원인으로는 FAU의 Si/Al 비율은 1이 아니라 1.3에서 1.5 등으로 실리카 함량이 약간 우세해야하기 때문으로 생각된다. 석탄재도 물론 석탄원료에 따라 달라지지만 보령 화력발전소의 석탄재 경우에는 유리질 실리카알루미나의 조성이 Si/Al값이 1.3이 되어 FAU 합성 제올라이트가 잘 만들어질 수 있었다. 그러나 송이에서는 유리질 성분이 10%이하로 많지 않으므로 주로 사장석 성분을 제올라이트 합성에 이용해야하는데 사장석의 Si/Al비율은 1이기 때문이다. 합성되는 Na-P1, SOD, ANA, JBW, CAN 제올라이트도 모두 Si/Al비율이 1인 결정들이었다(Table 3 참조). 따라서 FAU 제올라이트를 만들기 위해서는 송이에 실리카 성분이 많은 화합물을 첨가해야할 것으로 생각되어 실리카 성분이 우세한 값싼 화합물로 석탄재를 첨가물로 고려하였다. 석탄재에는 반응성이 큰 유리질 성분이 실리카가 우세할 뿐 만 아니라 순수한 실리카인 석영 성분도 포함되어 있기 때문에 송이에 석탄재를 혼합하면 FAU를 얻을 수 있을 것으로 사료되었다.

Table 3. Physical and chemical properties of zeolites used in this study

Zeolite	Properties				
	Channel	Pore diameter (Å)	Specific surface area (m^2/g)	CEC (meq/100g)	Organic matter (%)
CLI_N[a]	8-ring	2.6×3.7 3.3×4.6	75	182.2	0.12
	10-ring	3.0×7.6			
Na-P1s[b]	8-ring	3.7~4.8	NA[g]	162.5	0.27
SODs[b]	6-ring	< 3	NA[g]	157.5	0.25
ANAs[b]	8-ring	< 3	NA[g]	151.6	0.26
JBWs[b]	8-ring	3.7~4.8	NA[g]	147.1	0.25
CANs[b]	8-ring	5.9	NA[g]	112.3	0.27
FAU_F[c]		7~8[f] (entrance)	64	136.1	0.19
$(FAU+Na-P1)_{SF}$[d]	12-ring[f]	13[f] (inside channel)	54	180.8	0.34
FCC_W[e]			150	45.1	0.20

[a]natural clinoptilolite, [b]Zeolite synthesized from Cheju scoria,
[c]FAU synthesized from coal fly ash, [d]mixture of FAU and Na-P1 synthesized from the ratio of Cheju scoria 6 to fly ash 4 by weight, [e]waste fluid catalytic cracking catalyst, [f]characteristics for FAU, [g]not analyzed.

송이에 석탄재를 첨가하여 염기 조건하에서 수열 합성으로 FAU 제올라이트를 합성할 수 있었고, 이의 X-선 회절 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응 조건은 60-80°C의 낮은 온도 조건으로 36시간 이상 반응시키면 FAU 제올라이트가 합성됨을 알 수 있었다. 여기에는 소량의 Na-P1도 같이 얻어졌으며, 석탄재 첨가 비율이 증가하면 FAU 비율이 커지는 것으로 분석되었다. 농약 흡착능 검토에 사용한 FAU 제올라이트는 송이 : 석탄재 = 6 : 4의 비율로 하여 합성된 것($(FAU+NaP1)_{SF}$)을 사용하였다.

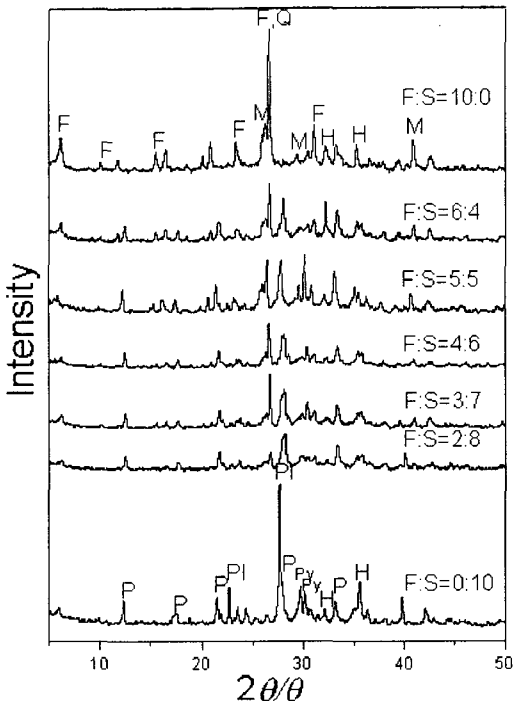

Fig. 2. XRD patterns of the zeolites synthesized with the ratio of Cheju scoria and coal fly ash by weight (S: Scoria; P: Na-P1; F(ratio): Fly ash; F(peak): FAU; M: Mullite; Q: Quartz; Pl: Plagioclase; Py:Pyroxene; H: Hematite).

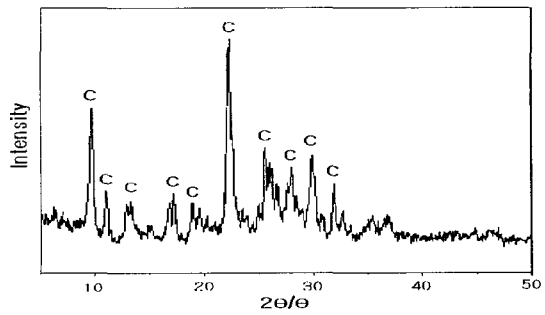

Fig. 3. XRD pattern of natural zeolite used in this study. (C : Clinoptilolite)

그리고 본 실험에 사용된 천연 제올라이트(CLI_N), 폐촉매 FAU 제올라이트(FCC_W)의 X-선 회절 패턴을 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3에서 천연 제올라이트는 peak의 위치와 세기로부터 Clinoptilolite로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

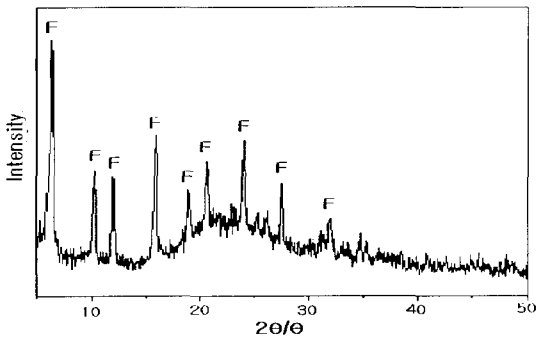

Fig. 4. XRD pattern of FCC_W(waste fluid caltalytic cracking catalyst) used in this study(F: Faujasite).

3.3. 흡착평형 도달시간

흡착시험에서 진탕시간은 흡착량에 많은 영향을 끼치기 때문에 흡착제에 따른 물질의 흡착에 있어서 진탕시간을 결정하는 것은 중요하다.

적정 흡착평형시간을 결정하기 위하여 골프장의 훼어웨이 등에 포설되고 있는 천연 제올라이트(CLI_N), 석탄재로부터 합성된 FAU 제올라이트(FAU_F), 석유화학 분해반응의 촉매의 주성분으로 폐기된 FAU 제올라이트(FCC_W), 송이와 석탄재의 비율을 6:4로 하여 합성한 제올라이트($(FAU+NaP1)_{SF}$) 0.1g씩을 넣은 각각의 borosilicate glass vial에 triadimefon 10 μg/m ℓ 또는 diniconazole 3 μg/m ℓ를 넣고, 흡착시험에서 행한 시험방법과 같은 방법으로 항온수조에서 진탕시킨 후 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 상징액 중의 각 농약의 농도를 측정하였다. 송이로부터 합성된 Na-P1, SOD, ANA, JBW 및 CAN 등은 전혀 흡착이 되지 않았다. 이는 농약의 분자량이 크고, 농약이 이들 흡착제의 세공이 작으므로(Table 3 참조) 세공내로 들어갈 수 없기 때문인 것으로 판단된다. CAN은 다른 합성 제올라이트에 비해 큰 세공을 가지나 중간 통로가 막혀 있는 구조를 가지므로 흡착이 되지 않는 것으로 판단된다. 흡착이 일어난 천연 제올라이트(CLI_N), 석탄재로부터 합성된 FAU 제올라이트(FAU_F), 석유화학 분해반응의 촉매의 주성분으로 폐기된 FAU 제올라이트(FCC_W), 송이와 석탄재의 비율을 6:4로 하여 합성한 제올라이트($(FAU+NaP1)_{SF}$)에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

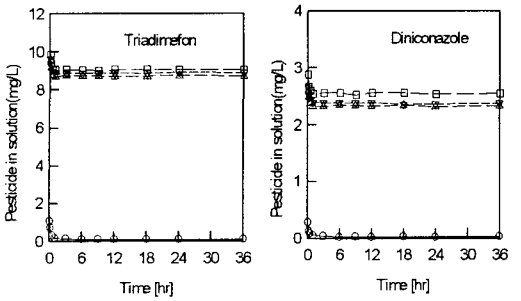

Fig. 5. The pesticide adsorption kinetics on several zeolites. (○ :FCC_W, □ :CLI_N, △ :FAU_F, ▽ :(FAU + Na-P1)$_{SF}$, ◇ :Control)

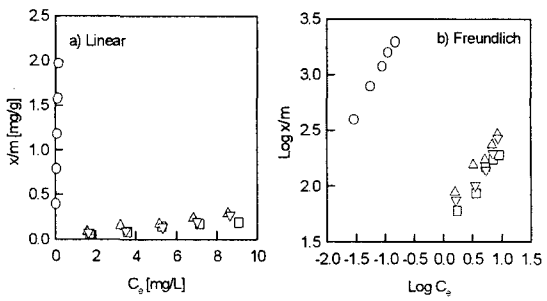

Fig. 6. (a) Linear and (b) Freundlich adsorption isotherms of triadimefon for the several zeolites. (○ :FCC_W, □ :CLI_N, △ :FAU_F, ▽ :(FAU+Na-P1)$_{SF}$)

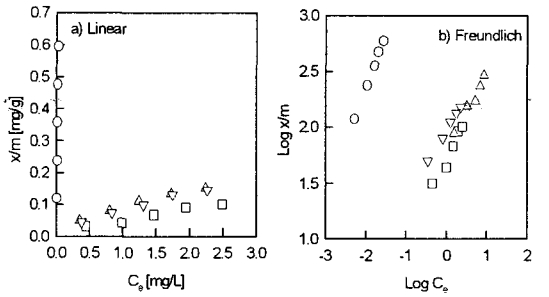

Fig. 7. (a) Linear and (b) Freundlich adsorption isotherms of diniconazole for the several zeolites. (○ :FCC_W, □ :CLI_N, △ :FAU_F, ▽ :(FAU+Na-P1)$_{SF}$)

흡착시험에 있어서 대부분의 연구자들이 선택했던 평형시간은 24 시간을 적용하였으며[20-24], 연구자에 따라 2~72시간까지 다르게 적용하여 시험하였다[25-31]. Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 각 제올라이트에 적용한 모든 농약에 대해서 6 시간은 흡착평형에 도달하기에 충분한 시간임을 알 수 있었다. 농약의 종류에 관계없이 CLI_N, FAU_F 및 (FAU+Na-P1)$_{SF}$는 1시간 이내에 평형에 도달하였으며, 그 후 36시간 동안 흡착평형농도에는 변화가 없었다. 비교적 순수한 제올라이트인 FCC_W는 10분 이내에 90%이상 흡착되었으며, 10분~3시간 사이에서 흡착이 조금씩 일어났으며, 그 후 33시간 동안 흡착평형농도에는 변화가 없었다. 공시험액은 유리용기에 흡착 또는 휘발성에 의한 농약의 손실이 없었다. 따라서 6시간 흡착평형 후 농약의 농도변화는 흡착된 것으로 계산하였다.

3.4. 제올라이트의 골프장 농약 흡착능

본 실험에서 천연 제올라이트(CLI_N), 석탄재로부터 합성된 FAU 제올라이트(FAU_F), 석유화학 분해반응의 촉매의 주성분으로 폐기된 FAU 제올라이트(FCC_W), 송이와 석탄재의 비율을 6:4로 하여 합성한 제올라이트((FAU+NaP1)$_{SF}$)의 골프장 농약 흡착능을 살펴보기 위해 여러 농도의 Triadimefon (2, 4, 6, 8, 10mg/ℓ), Diniconazole (0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3.0mg/ℓ) 용액 20mℓ에 상기 제올라이트 0.1g을 가하여 구한 각 제올라이트의 농약 흡착량을 Linear 및 Freundlich 흡착 등온식에 적용하여 각 제올라이트의 농약 흡착능을 검토하였다.

CLI_N, FAU_F, FCC_W와 (FAU+NaP1)$_{SF}$의 Triadimefon, Diniconazole에 대한 Linear 및 Freundlich 흡착 등온식을 각각 Fig. 6과 7에 나타내었고, 흡착 등온식으로부터 구한 흡착 파라미터를 각각 Table 4에 나타내었다.

Table 4. The parameters of Linear and Freundlich isotherms for the adsorption of triadimefon in several zeolites

Zeolites	Triadimefon				
	Linear		Freundlich		
	K_d	r^2	K	$1/n$	r^2
CLI_N	0.019	0.987	0.033	0.742	0.973
FAU_F	0.083	0.983	0.087	0.989	0.986
(FAU+Na-P1)$_{SF}$	0.028	0.971	0.063	0.631	0.992
FCC_W	44.817	0.991	89.660	1.210	0.976
Zeolites	Diniconazole				
	Linear		Freundlich		
	K_d	r^2	K	$1/n$	r^2
CLI_N	0.023	0.982	0.024	0.858	0.962
FAU_F	0.047	0.986	0.057	0.826	0.997
(FAU+Na-P1)$_{SF}$	0.036	0.999	0.035	1.039	0.998
FCC_W	24.515	0.998	20.054	0.946	0.998

Fig. 6과 7 및 Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 농약의 흡착능을 나타내는 지표인 분배계수(K_d)와 흡착용량(K)는 농약의 종류에 관계없이 FCC_W > (FAU+NaP1)$_{SF}$ > FAU_F > CLI_N의 순으로 감소됨을 알 수 있었다. (FAU+NaP1)$_{SF}$의 K_d와 K는 CLI_N에 비해 Triadimefon의 경우 각각 4.4배, 2.6배, Diniconazole의 경우 각각 2.0배, 2.4배의 높은 흡착능을 보임을 알 수 있었다. FCC_W가 다른 제올라이

트에 비해 매우 높은 흡착능을 보이는 것은 이는 비교적 순수한 FAU 제올라이트이고, FAU중 극성을 나타내는 Al을 비극성의 Si로 치환하였고, 농약도 비극성이기 때문인 것으로 판단된다.

$(FAU+NaP1)_{SF}$가 FAU_F에 비해 높은 흡착능을 보이는 것은 Table 5에서 알 수 있는 바와 같이 비극성의 SiO_2 함량이 높고, 극성을 나타내는 Al_2O_3 함량이 낮기 때문인 것으로 사료된다. 천연 제올라이트가 송이 또는 석탄재로부터 합성된 FAU 제올라이트보다 낮은 흡착능을 보이는 것은 천연 제올라이트가 Clinoptilolite이고, 이의 세공 크기가 FAU 제올라이트에 비해 훨씬 적고, 또한 천연적으로 만들어졌기 때문에 결정 결함구조 또는 세공이 이물질로 막혀 있는 경우가 많기 때문인 것으로 판단된다.

Table 5. Chemical composition(wt %) of the zeolites used in this study

Zeolites	Chemcial composition (%)					
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	Others[f]
CLI_N[a]	68.6	13.3	2.7	2.7	2.1	10.6
Na-P1$_S$[b]	43.6	16.3	10.2	6.7	13.4	9.8
SOD$_S$[b]	42.1	16.8	17.7	6.2	10.4	6.8
ANA$_S$[b]	46.8	12.2	8.4	9.3	11.9	11.4
JBW$_S$[b]	44.2	16.4	15.0	6.6	10.0	7.8
CAN$_S$[b]	41.9	16.6	16.3	7.4	10.2	7.6
FAU_F[c]	38.1	30.1	5.6	4.8	4.9	16.2
$(FAU+Na-P1)_{SF}$[d]	46.2	14.1	5.8	8.3	13.1	12.4
FCC_W[e]	73.4	25.0	-	-	-	1.6

[a]natural clinoptilolite, [b]FAU synthesized from Cheju scoria,
[c]*FAU synthesized from coal fly ash*, [d]*mixture of FAU and Na-P1 synthesized from the ratio of Cheju scoria 6 to fly ash 4 by weight*, [e]waste fluid catalytic cracking catalyst,
[f]sum of MgO, K_2O, TiO_2, MnO and P_2O_5.

4. 결 론

제주도 송이를 이용하여 합성한 Na-P1, SOD, ANA, JBW, CAN 등 5종류의 제올라이트와 골프장의 훼어웨이 등에 포설되고 있는 천연 제올라이트(CLI_N), 석탄재로부터 합성한 FAU 제올라이트(FAU_F) 및 석유화학 분해반응에서 촉매의 주성분으로 폐기된 FAU 제올라이트(FCC_W), 송이와 석탄재를 섞어 합성한 제올라이트($(FAU+NaP1)_{SF}$) 등을 사용하여 골프장 등에 널리 사용되고 있는 Triazole계 유기염소계 비극성 농약인 Triadimefon, Diniconazole 등에 적용하여 흡착능을 비교·검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 송이를 고압 반응기에서 반응온도, 염기농도, 반응시간 등을 변화시켜 가며 수열반응에 의해 합성한 Na-P1 등 5종류의 제올라이트는 쉽게 합성되었으나 FAU는 합성되지 않았고, FAU seed를 첨가하여 수행하였지만 역시 합성되지 않았다. 그러나 실리카 성분이 많고, 값싼 화합물인 석탄재를 첨가한 결과 60~80°C의 반응온도에서 36시간 이상에서 FAU($(FAU+NaP1)_{SF}$)를 합성할 수 있었다.

2. 송이와 석탄재를 섞어 합성한 FAU 제올라이트, 천연 제올라이트, 석탄재로부터 합성한 FAU, 폐촉매 FAU에 대해 Triadimefon, Diniconazole 등의 농약 흡착에 적용한 결과 농약의 종류에 관계없이 폐촉매 FAU가 높은 흡착능을 보임을 알 수 있었고, 폐촉매 FAU> 송이와 석탄재를 섞어 합성한 FAU> 석탄재로부터 합성한 FAU> 천연 제올라이트 순으로 흡착능이 감소됨을 알 수 있었다. 송이로부터 합성된 FAU의 농약의 분배계수(K_d)와 흡착용량(K)은 천연 제올라이트에 비해 Triadimefon의 경우 각각 4.4배, 2.6배, Diniconazole의 경우 각각 2.0배, 2.4배의 높은 흡착능을 보임을 알 수 있었다.

3. 석탄재를 혼합한 송이로부터 합성한 FAU 제올라이트는 골프장의 훼어웨이 등에 포설되고 있는 천연 제올라이트 보다 높은 농약 흡착능으로 천연 제올라이트 대용으로 활용될 수 있을 것으로 판단되며, 또한 높은 양이온 치환용량(CEC)를 가지므로 토지 개량제와 중금속 등 환경오염물질 정화에도 효과적으로 사용될 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 중소기업청에서 시행한 산·학·연 공동기술개발 지역컨소시엄사업의 기술개발사업 결과의 일부로 감사드립니다.

참 고 문 헌

1) Munson, R.A., 1973, Properties of Natural Zeolites, U.S. Bur. of Mines Rept. of Invest. 7744, 1-3 pp.
2) Breck, D.W., 1974, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York, pp. 10.
3) Schwager, M.I and H.G. Smolka, 1977, Molecular Sieves II, J.R. Katzer(ed.), ACS Sym. Ser., 40, 144, Washington.
4) Kuhl, G.H and H.S. Sherry, 1978, Proc. 5th Intern. Conf. Zeolites, L.V.C. Reeds(ed.), Heyden, London.
5) Mumpton, F., 1978, Natural Zeolites, L.B. Sand and F. Mumpton(eds.), Pergamon, London.
6) Leppert, D., 1990, Heavy metal sorption with

clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water, *Min. Eng.*, **42**(6), 604~608.

7) 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.

8) Pansini, M, C. Colella and M. Degennaro, 1991, Chromium removal from water by ion exchange using zeolite, *Desalination*, **83**(1-3), 145~157.

9) 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.

10) Kel'tsev, N.V., 1979, Industrial and hygienic cleaning of gases by an adsorption method, *Zh. Vses. Khim. O-va*, **24**(1), 54~58.

11) 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.

12) Zhang, W.X., H. Yahifo, N. Mizuno, J. Izumi and M. Iwamoto, 1993, Removal of nitrogen monoxide on copper ion-exchaned zeolites by pressure swing adsorption, *Langmuir*, **9**(9), 2337~2343.

13) 감상규, 안병준, 이민규, 박광열, 2000, 송이로부터 골프장 농약 제거를 위한 최적의 합성 제올라이트의 개발, 산학연 공동기술개발 지역컨소시엄사업 기술개발보고서, pp. 23.

14) Gregg, S.J. and K.S.W. Sing, 1992, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, London, UK.

15) Page, A.L., 1985, Methods of Soil Analysis (2nd ed.), Part 2, Chemical and Microbiological Properties, Am. Soc. Agron., Inc., Soil Soc. Am. Inc., Madison, Wisconsin, USA.

16) Grover, J. and A.E. Smith, 1974, Adsorption studies with the acid and dimethylamine forms of 2,4-D and dicamba, *Can. Jour. Soil Sci.*, **54**, 179~186.

17) Farmer, W.J. and Y. Aochi, 1974, Picloram sorption by soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 38, 418~423.

18) Murray, M.R. and J.K. Hall, 1989, Sorption-desorption of dicamba and 3,6-dichlorosalicylic acid in soils, *J. Environ. Qual.*, **18**, 51~57.

19) 윤정수, 1991, 북제주군 지역 기생화산(오름)에 관한 학술조사 보고서, 북제주군, 84pp.

20) Leenheer, J. A. and J. L. Ahlrichs, 1971, A kinetic and equilibrium study of the adsorption of carbaryl and parathion upon organic matter surfaces, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **35**, 700~705.

21) Bowman, B. T. and W. W. Sans, 1977, Adsorption of parathion, fenitrothion, methyl parathion, aminoparathion and paraoxon by Na^{+}, Ca^{2+}, and Fe^{3+} montmorillonite suspensions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 514~519.

22) Cancela, G. D., E. P. Taboada and F. Sanchex-Rasero, 1990, Adsorption of cyanazine on peat and montmorillonite clay surfaces, *Soil Sci.*, **150**(6), 836~843.

23) Sanchez-Martin, M. J. and M. Sanchez-Camazano, 1991, Relationship between the structure of organophosphorus pesticides and adsorption by soil components, *Soil Science*, **152**(4), 283~288.

24) Hu, J. Y., T. Aizawa, Y. Ookubo, T. Morita and Y. Magara, 1998, Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powderd acrivated carbon, *Wat. Res.*, **32**(9), 2593~2600.

25) Chang, S. S. and J. F. Stritzke, 1977, Sorption, movement, and dissipation of tebuthiuron in soils, *Weed Science*, **25**(2), 184~187.

26) Aly, M. I., N. Bakry, F. Kishk and A. H. El-Sebae, 1980, Carbaryl adsorption on calcium-bentonite and soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 1213~1215.

27) Rick, S. K., F. W. Slife and W. L. Banwart, 1987, Adsorption of celective grass herbicides by soils and sediments, *Weed Sci.*, **35**, 282~288.

28) Bosetto, M., P. Arfaioli and P. Fusi, 1993, Interactions of alachlor with homoionic mont-morillonites, *Soil Sci.*, **155**(2), 105~113.

29) Cheong, Y. E., Y. Sudo, J. E. Sohn and M. Suzuki, 1996, Adsorption of pesticides in wa-ter on activated carbon, Proc. of the Fourth Japan-Korea Symposim on Separation Tech-

nology, Vol. 2, 559~562.
30) Cheah, U. B., R. C. Kirkwood and K. Y. Lum, 1997, Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils, *Pesticide Sci.*, **50**, 53~63.
31) Niwas, R., U. Gupta, A. A. Khan and K. G. Varshney, 2000, The adsorption of phosphamidon on the surface of styrene supported zirconium(Ⅳ) tungstophosphate: a thermodynamic study, *Colloids & Surfaces*, **164**, 115-119.