

## 황토로부터 합성한 제올라이트에 의한 Cd(II) 및 Cu(II) 흡착특성

감 상 규 · 홍 정 연 · 허 철 구 · 이 민 규\*  
제주대학교 토목환경공학전공 · 부경대학교 화학공학부  
(2003년 6월 21일 접수; 2003년 7월 22일 채택)

### Adsorption Characteristics of Cd(II) and Cu(II) by Zeolites Synthesized from Hwangto

Sang-Kyu Kam, Jeong-Yeon Hong, Chul-Goo Hu and Min-Gyu Lee\*  
Division of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea  
\*Division of Chemical Engineering, Pkyong National University, Busan 608-739, Korea  
(Manuscript received 21 June, 2003; accepted 22 July, 2003)

Various kinds of zeolites, such as analcime (ANA), cancrinite (CAN), Na-PI and sodalite octahydrate (SOD) could be synthesized from Hwangto by hydrothermal reaction in a high-pressure vessel. The adsorption characteristics of Cu(II) and Cd(II) by Hwangto and its synthetic zeolites were investigated using the chemical and electrochemical surface parameters of these adsorbents. The heavy metal adsorptivity among the adsorbents decreased in the following sequences: Na-PI > SOD > ANA > CAN > Hwangto. This sequence was the same with the values of surface site density (Ns) of these adsorbents and was correlated inversely with the values of pHpzc (pH of the point of zero charge) and the values of  $K_{a2}(\text{int})$  (intrinsic surface deprotonation constant) of the adsorbents for synthetic zeolites, i.e., the adsorbents with higher values of Ns and with lower values of pHpzc and  $K_{a2}(\text{int})$  for synthetic zeolites showed higher heavy metal adsorptivity. With increasing pH, the heavy metal adsorptivity increased greatly between pHpzc and pH 6 or 7 because of the steep increase of negatively charged sites for synthetic zeolites, but for Hwangto, it increased broadly because of slow increase of negatively charged sites based on its lower surface sites.

Keywords : Heavy metal, Adsorption, Synthetic zeolite, Hwangto, Cadmium, Copper

#### 1. 서 론

최근 공장 폐수 및 생활하수에 의한 수질오염 문제가 심각해지고 있어 이에 대한 시급한 대책이 요구되고 있다. 산업생산 활동의 과정에서 배출되는 폐수에는 유해중금속을 함유하고 있어 적절한 처리 없이 배출될 경우 그 피해가 우려된다. 특히 중금속은 폐수 등에 미량으로 함유되어 있더라도 먹이연쇄를 통한 농축효과로 인하여 생물체에 커다란 위해를 끼칠 수 있으며, 중금속으로 인해 유발되는 질병도 다양하다.<sup>1~3)</sup> 이러한 중금속들은 수중에 용해 또는 불용해 상태로 존재하거나 유기금속 상태, 침전 또는

흡착된 형태로 존재하고 있는데, 이런 다양한 형태로 존재하는 중금속을 처리 제거하기 위해서는 적당한 상태로 변형을 시키든지, 아니면 그 상태대로 처리할 수 있는 방법을 선택해야만 한다. 이를 처리하기 위한 단위 공정으로는 침전, 응집, 부상, 흡착 및 이온교환, 용매 추출, 착염화, 여과, 증발, 막분리 방법 등을 들 수 있다.<sup>4)</sup>

황토는 국내 어디서나 쉽게 구할 수 있고, 인체에 무해하여 여러 용도로 활용되고 있으며, 황토의 콜로이드 입자는 현탁 물질을 응집·흡착하는 성질이 있다. 황토의 이러한 성질을 이용하여 호소 등에서 급속히 번식하는 조류<sup>5)</sup> 및 폐수 중 중금속<sup>6~8)</sup> 제거에 관한 연구가 이루어지고 있다. 그러나 폐수 중의 중금속 등 환경오염 물질의 제거에 많이 활용되고 있는 다른 흡착제와 비교해서 중금속 흡착능이 현저히 낮기 때문에 흡착제로 황토를 사용하기는 어려운 실

Corresponding Author : Sang-Kyu Kam, Division of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea  
Phone : +82-64-754-3444  
E-mail : sakyukam@cheju.ac.kr

정이다. 따라서 황토의 물리화학적 특성을 고려하여 고부가가치 상품인 제올라이트로 합성이 가능하다면 흡착능을 크게 향상시킬 수 있고, 제올라이트가 응용되고 있는 여러 가지 환경오염 물질 정화용으로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.<sup>9)</sup> 그러나 아직까지 이에 대한 연구는 그리 많지 않으며, 제올라이트와 화학조성이 유사한 고풍토나 몬트모릴로라이트 등의 천연 점토 광물을 제올라이트로 전환시키는 연구가 수행되고 있지만<sup>10)</sup> 철분 등의 불순물이 많아 산업화된 예는 없다. 또한 최근에는 다른 용도가 마땅치 않은 산업 폐기물이나 값싼 천연물질을 제올라이트로 전환시키는 연구가 시도되고 있으며, 화력 발전소나 제철소에서 나오는 석탄재의 활용에 관한 연구가 가장 활발하다.<sup>9,11)</sup>

따라서 본 연구에서는 황토로부터 수종의 제올라이트를 합성하고, 합성된 제올라이트를 흡착제로 사용하여 합성 제올라이트 상호간의 중금속 흡착능을 살펴보고자 하였다. 또한 수환경에서 표면에서의 흡착제에 의한 오염물질의 제거는 주로 흡착제 표면과 오염물질과의 표면 착체 반응에 의해 일어나므로, 흡착제의 물리적, 전기화학적 표면 특성을 조사하여 흡착반응의 해석을 시도하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 실험에 사용한 황토는 전북 고창 지방에서 채취한 것으로 이를 고압반응기에서 Table 1과 같은 조건에서 수열반응에 의해 제올라이트를 합성하였다. 합성 제올라이트는 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척하였고, 이것을 105°C에서 일정시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후, 입자 크기를 200/270 mesh의 크기로 사용하였다.

황토 및 합성 제올라이트에 대해 양이온 치환용량(CEC)는 1M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 법<sup>12)</sup>으로, 비표면적(specific surface area, Asp)은 N<sub>2</sub> 가스를 이용하여 BET 법<sup>13)</sup>으로 측정하였다.

Table 1. The conditions of zeolite synthesized from Hwangto by hydrothermal reaction

Type	Synthesis temperature	NaOH concentration
SOD (sodalite octahydrate)	90 ~ 100 °C	1 ~ 2 M
	110 ~ 130 °C	3 ~ 5 M
	130 °C	2 M
ANA (analcime)	140 °C 이상	1 ~ 2 M
Na-PI	120 °C	1 M
	140 ~ 150 °C	5 M
CAN (cancrinite)	160 °C	4 ~ 5 M

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O를 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였다. 중금속 용액의 제조는 탈이온 증류수로 Cu(II) 및 Cd(II)에 대해 각각 8.3 × 10<sup>-5</sup> M, 6.5 × 10<sup>-5</sup> M로 하였다. 이 농도는 본 연구에서 사용된 pH 3~10의 범위에서 수산화반응에 의해 침전을 유발하지 않았음을 공시험에서 확인하였다.

### 2.2. 실험방법

중금속 흡착실험은 회분식으로 수행하였으며 실험조건은 Table 2와 같다. 일정한 이온강도(0.01 M NaCl)를 함유하는 중금속 용액([Cu<sup>2+</sup>] = 8.3 × 10<sup>-5</sup> M, [Cd<sup>2+</sup>] = 6.5 × 10<sup>-5</sup> M) 50 mL를 100 mL 삼각 플라스크에 취하고 여기에 흡착제 0.1 g을 가한 후 0.1 M HCl/NaOH를 사용하여 pH를 3~10으로 조정하여 25 °C의 항온조에서 170 rpm으로 24 시간 진탕하였다. 진탕 후 여지로 여과한 후 여액에 대해 흡착 평형 pH를 측정하고, 중금속 농도는 원자흡광광도계(GBC 904AA)로 Cu(II)와 Cd(II)에 대해 각각 324.7 nm 및 228.8 nm에서 분석하였다.

황토와 합성 제올라이트의 pH 변화에 따른 zeta potential의 변화는 200/270 mesh의 황토와 합성제올라이트 각 0.1 g을 0.01 M NaCl 용액 50 mL에 가하고 25°C로 유지하며 교반하면서 pH를 0.1 N HCl 용액과 0.1 N NaOH 용액으로 범위가 3~10으로 조정한 후 Zeta Potential Meter (Sephy Zeta-phoremeter III, France)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 황토로부터 제올라이트 합성 및 흡착제의 표면 특성

황토의 화학조성은 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 60% 이상으로 높기 때문에 고압반응기에서 수열반응에 의해 Na-PI, analcime(ANA), sodalite octahydrate (SOD), cancrinite(CAN) 등을 합성할 수 있었고, 이

Table 2. Experimental condition of heavy metal adsorption

Items	Condition
Ion strength	0.01 M NaCl
Heavy metal concentration	[Cu <sup>2+</sup> ] = 8.3 × 10 <sup>-5</sup> M [Cd <sup>2+</sup> ] = 6.5 × 10 <sup>-5</sup> M
Adsorbent amount	0.1 g/50 mL (200/270 mesh)
Solution pH	3 ~ 10
Temperature	25 °C

들 합성 제올라이트의 결정구조 모양 및 세공형태<sup>14)</sup>는 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1의 a는 SOD의 결정 구조의 모양으로 6각, 4각의 면체들이 규칙적으로 배열되어 세공과 긴 터널을 만들고 있는데, 큰 세공의 크기는 3Å이하로 그 크기가 작아 겨우 물분자나 작은 양이온만이 통과될 수 있다. b는 ANA로 8각, 6각, 4각의 면체들이 규칙적으로 배열되어 있으며, SOD 처럼 세공의 크기가 3 Å이하로 작다. c는 CAN로서 6각의 큰 세공을 보여 주며, 크기도 5.9Å으로 큰 구멍을 가지고 있어 비교적 큰 양이온들이 무난히 통과될 수 있으나 한 면으로만이 터널을 보이고 있어 한 구멍이 막히면 제올라이트로서의 효율이 떨어지게 된다. d는 Na-PI로 8각, 4각의 면체들로 구성되어 있으며, 큰 세공의 크기가 3.7~4.8Å로 크기도 클 뿐만 아니라 규칙적으로 배열된 큰 터널이 한 면이 아니라 두 개의 면으로 되어있어 구멍이 막히게 되어도 다른 통로로 통하여 막힘이 없어 다른 것에 비해 효율이 좋으며, 세세공장에서 센물을 단물로 바꾸는데 사용하고 있는 A형 제올라이트 보다 그 효능성이 좋은 것으로 보고되고 있다.<sup>14)</sup>

수 환경에서 표면에서의 흡착제에 의한 오염물질의 제거는 주로 흡착제 표면과 오염물질과의 표면착체반응에 의해 일어나고, 흡착반응을 보다 명확하게 해석하기 위해서는 주어진 시스템에서 관여하는 여러 흡착제의 물리적, 전기화학적 표면 특성이 규명되어야 한다. 즉, 양이온교환능력(cation exchange capacity, CEC), 비표면적(specific surface area; Asp) 등의 물리적 표면 특성과 pHpzc(영전하점의 pH, pH of point of zero charge), 표면이온화 상수

(surface protolysis constant) 등의 전기화학적 표면 특성이 필요하다.

본 연구에서 황토 및 황토로부터 합성한 제올라이트들의 양이온 교환능력(CEC) 및 비표면적(Asp)을 측정한 결과는 Table 3과 같았다. 표에서 보는 바와 같이 CEC는 SOD> Na-PI> CAN> ANA> Hwangto 순이었으며, 황토로부터 합성한 제올라이트들의 CEC가 황토 자체의 CEC 보다 5~20 배정도 향상되었다. 그러나 Asp는 SOD> CAN> Na-PI> Hwangto > ANA 순이었다.

pHpzc는 입자표면의 순 전하가 0인 지점의 pH값으로 만약, 표면전하가 입자표면에서 양성자(H<sup>+</sup>) 교환에 의해서만 발생된다면 영 양성자 전하점(point of zero net proton charge ; pznpc)으로 정의할 수 있다. pHpzc는 수화상태, 벽개(cleavage) 그리고 결정도에 따라 약간씩 이동하고, 사용되는 배경 전해질과 시료의 전처리 과정에서 약간의 차이가 나타난다.<sup>15)</sup> 입자의 표면전하 성분은 전하 균형의 개념을 근거로 입자표면과 수용액 사이의 지화학적 반응을 이해하는데 매우 중요하다. 즉, 입자표면의 pH가 pHpzc 보다 작으면 양성자의 첨가반응(protonation)이 우세하게 작용해서 표면은 양전하를 띄게 되고,

Table 3. Physicochemical properties of Hwangto and its synthetic zeolites

	ANA	CAN	Na-PI	SOD	Hwangto
CEC, meq/100g	70	115	265	300	15
Asp, m <sup>2</sup> /g	80	205	102	231	84

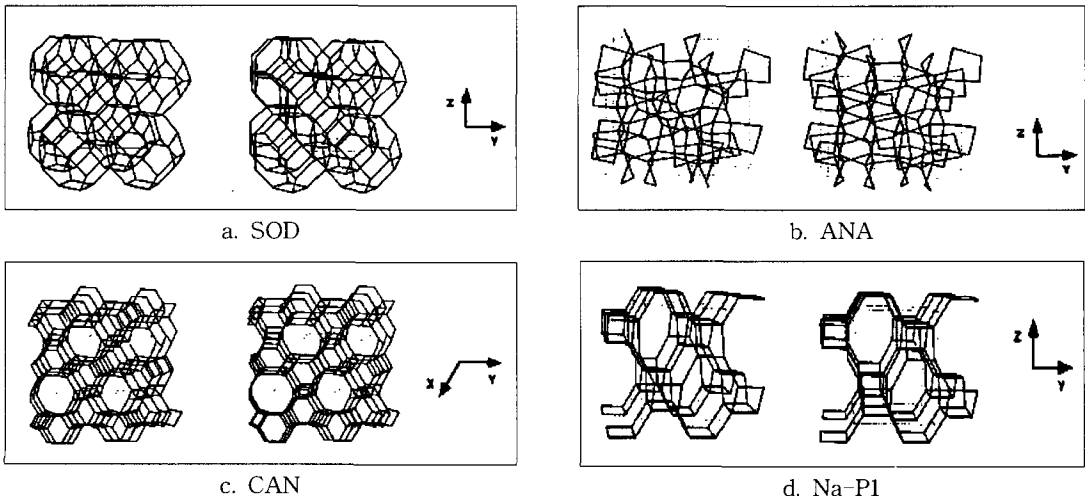


Fig. 1. Model of zeolites synthesized from Hwangto.<sup>14)</sup>

pH가 pH<sub>pzc</sub> 보다 크면 양성자의 해리반응(deprotonation)이 우세해서 표면은 음전하를 띄게 된다.<sup>16-18)</sup> pH<sub>pzc</sub>은 일반적으로 용액의 전위차 적정실험을 이용하는 Gran법<sup>19)</sup>을 이용하지만, 입자의 zeta potential을 측정하는 방법도 사용되고 있다.<sup>20,21)</sup> Zeta potential은 콜로이드 입자의 안정성의 척도를 나타내는 것으로 높은 zeta potential은 강한 분리와 안정된 콜로이드 상태를 나타내는 반면 낮은 zeta potential은 안정성이 낮은 불안정한 콜로이드 상태를 나타낸다.

본 연구에 사용된 흡착제의 표면전하 특성을 조사하기 위해 pH에 따른 zeta potential을 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었고, 이로부터 구한 흡착제의 pH<sub>pzc</sub>는 Table 4와 같았다.

Fig. 2에서 나타난 바와 같이 5개의 흡착제의 표면 전위는 pH가 증가함에 따라 점차 많은 음전위의 값을 나타내고 있다. 황토인 경우 본 연구의 모든 pH 3~10 범위에서 음전위를 나타내고 있는데, 이는 조 등<sup>22)</sup>에 의해 측정된 경남 고성지역의 황토의 pH<sub>pzc</sub>는 4.21로 본 연구결과와 상이하다. 이는 지역에 따라 산출되고 있는 황토의 물리화학적 조성에 차이가 있기 때문인 것으로 사료된다. 또한 pH에 따른 zeta potential의 변화는 합성 제올라이트보다 상당히 완만하게 나타나고 있다. 즉, 황토는 합성 제

올라이트보다 pH에 따른 중금속이온의 흡착능의 변화가 적음을 나타내고 있다. 그리고 합성 제올라이트는 pH 4.76~5.20 사이에서 pH<sub>pzc</sub>가 나타나고 있으며, pH<sub>pzc</sub>에서 pH 7 부근까지는 pH가 증가함에 따라 zeta potential이 더욱 큰 음의 전위를 보임을 알 수 있다. 따라서 이 범위에서는 합성 제올라이트의 표면이 더욱 음전하를 띄게 되어 많은 중금속을 흡착할 수 있을 것이다.

또한 zeta potential 값을 이용하여 표면이온화 상수(K<sub>a1</sub>(int), K<sub>a2</sub>(int))와 표면 자리밀도(surface site density, N<sub>s</sub>)를 구할 수 있다.<sup>20,21)</sup> K<sub>a1</sub>(int), K<sub>a2</sub>(int)은 각각 pH < pH<sub>pzc</sub>(흡착제 표면에서 양성자 첨가반응), pH > pH<sub>pzc</sub>(흡착제 표면에서 양성자 해리반응)인 경우에 얻어지는 고유 표면이온화 상수(intrinsic surface protolysis constant)로 이들 상수는 다음의 식 (1)과 (2)으로 표현된다.

$$1/[H^+] = (1/K_{a1}(int))(N_s)(1/\sigma) - 1/K_{a1}(int) \quad (pH > pH_{pzc}) \quad (1)$$

$$[H^+] = K_{a2}(int)(N_s)(1/\sigma) - K_{a2}(int) \quad (pH < pH_{pzc}) \quad (2)$$

Zeta potential 자료와 활동도의 관계를 나타낸 Boltzmann 식(식(3)), zeta potential 자료와 표면전하와의 관계로 나타낸 Gouy-Chapman 이론식(식(4, 5))(본 실험에서 측정된 shear plane에서 전위인 zeta potential  $\psi_\zeta$  이 입자표면에서 전위인  $\psi_0$  과 동일하다고 가정)을 이용하여 양성자의 활동도와 표면전하를 구하여 식 (1)과 식(2)에 대입하여 기울기와 y 절편으로부터 K<sub>a1</sub>(int), K<sub>a2</sub>(int), N<sub>s</sub>를 구할 수 있으며, 각 흡착제에 의해 얻어진 결과를 Table 5에 나타내었다.

$$\{H^+\} = [H^+] \exp\left(-\frac{F\psi_0}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\psi_0 = \frac{2RT}{ZF} \sinh^{-1}\left(\frac{\sigma_0^2 \pi}{2RT\epsilon I}\right)^{1/2} \quad (4)$$

$$\sigma_0 = \left(\frac{2RT\epsilon I}{\pi}\right)^{1/2} \sinh\left(\frac{ZF\psi_0}{2RT}\right) \quad (5)$$

여기서, F는 Faraday 상수,  $\psi_0$ 는 흡착제의 표면

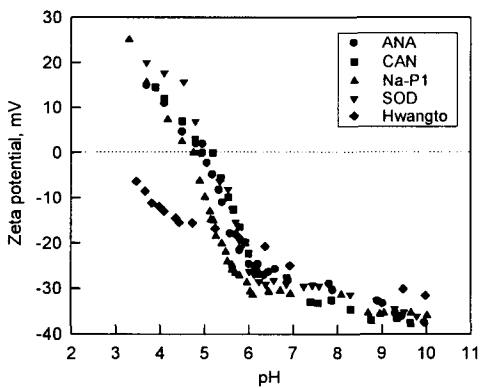


Fig. 2. The zeta potential of Hwangto and its synthetic zeolites (ANA, CAN, Na-P1, and SOD) with pH.

Table 4. The pH of point of zero charge (pH<sub>pzc</sub>) of synthetic zeolites

Synthetic zeolites	pH <sub>pzc</sub>
ANA	4.96
CAN	5.20
Na-P1	4.76
SOD	4.80

Table 5. The surface protolysis constants and surface site density (N<sub>s</sub>) of adsorbents

Parameter	Hwangto	ANA	CAN	Na-P1	SOD
pK <sub>a1</sub> (int)	-	3.75	3.83	3.71	3.70
pK <sub>a2</sub> (int)	4.00	6.10	6.50	5.70	5.90
N <sub>s</sub> (site/nm <sup>2</sup> )	1.07	5.25	3.37	15.59	7.79

전위, R은 기체상수, T는 절대온도, ε은 유전상수, Z은 전해질의 원자가, I는 이온강도이다.

각 흡착제의 표면이온화 상수(Table 5)와 pHpzc (Table 4) 또는 pH에 따른 zeta potential 변화로부터 흡착제의 표면은 황토의 경우 pH 4 이하에서는 pH가 감소함에 따라 주로 중성 상태로 존재하며, pH 4이상에서는 pH 증가에 따라 주로 음이온 상태로 존재함을 알 수 있다. 합성 제올라이트는 ANA, CAN, Na-P1 및 SOD에 대해 각각 pH 3.75, 3.83, 3.71, 3.70 이하에서는 pH가 감소함에 따라 주로 양이온 상태로 존재하고, 각각 pH 6.10, 6.50, 5.70, 5.90 이상에서는 pH의 증가에 따라 주로 음이온 상태로 존재하며, pH 3.75~6.10, 3.83~6.50, 3.71~5.70, 3.70~5.90에서는 주로 중성상태로 존재하며 pHpzc인 4.96, 5.20, 4.76, 4.80에서 최대가 됨을 알 수 있다. 그리고 합성 제올라이트에 대해 2개의 고유 표면이온화 상수로부터 계산된 pHpzc ( $pH_{pzc} = 0.5(pK_{a1(int)} + pK_{a2(int)})^{23}$ )와 본 연구 결과로부터 구해진 pHpzc를 비교하면 계산값은 ANA, CAN, Na-P1 및 SOD에 대해 각각 4.93, 5.16, 4.71, 4.80으로 실험적으로 구해진 pHpzc값과 거의 일치함을 알 수 있다. 그러나 조 등<sup>22)</sup>에 의해 수행된 황토에 대해 전위차 적정실험을 통해 Gran법으로 얻은 pHpzc(4.21)는 위의 계산식에 의해 구해진 pHpzc(4.03)과 차이가 났다고 보고하고 있으며, 이는 황토가 카올린나이트, 할로사이트 및 석영 등의 규산염 광물과 철산화물 광물(적철석)로 구성된 혼합 광물때문인 것으로 설명하고 있다.

그리고 흡착제의 단위면적당 흡착부위를 나타내는 Ns(site/nm<sup>2</sup>)는 황토, ANA, CAN, Na-P1 및 SOD에 대해 각각 1.07, 5.25, 3.37, 15.59, 7.79로 Na-P1 > SOD > ANA > CAN > Hwangto의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 즉, Na-P1이 단위면적당 가장 많은 흡착부위를 갖고 있으며, 황토가 가장 적은 흡착부위를 가지고 있음을 나타내고 있다.

### 3.2. 합성 제올라이트의 중금속 흡착능

#### 3.2.1. 합성 제올라이트의 중금속 흡착능 비교

황토로부터 합성한 제올라이트와 이의 원료인 황토를 흡착제로 사용하여 Cu(II) 및 Cd(II)에 대한 흡착능을 비교한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 중금속 용액([Cu<sup>2+</sup>] = 8.3×10<sup>-5</sup> M, [Cd<sup>2+</sup>] = 6.5×10<sup>-5</sup> M) 50 mL에 상기 흡착제 0.1 g을 가하고 나머지 조건은 Table 2의 이온강도, 흡착제 주입량, 중금속 농도, 온도 조건과 동일하게 하여 흡착실험을 수행하였다. 반응용액의 초기 pH는 6.0이었으나 흡착평형 후에는 합성 제올라이트는 6.1-6.3로 증가하였으나 황토는 5.8로 오히려 감소하였다. 일반적으로 흡착평형

후에는 흡착부위의 양성자의 해리에 의해 감소하나<sup>24)</sup> 합성 제올라이트의 경우에는 황토로부터 제올라이트 합성시 사용한 NaOH 용액이 미량 혼재되어 이것이 용액 중으로 유출되었기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 3에 보여지는 바와 같이 Cu(II) 및 Cd(II) 이온에 대한 흡착능은 Na-P1 > SOD > ANA > CAN > Hwangto의 순서로 감소하였으며, 합성 제올라이트는 황토보다 흡착능이 크게 증가함을 알 수 있었다. 흡착제 사이의 중금속 흡착능의 결과는 흡착제의 CEC 또는 Asp이 클수록 중금속의 흡착능이 크다는 감 등<sup>25)</sup> 결과와는 상이하다. 즉, Na-P1은 SOD보다 낮은 CEC 및 Asp를 가지고 있으나 SOD보다 높은 중금속 흡착능을 보이고 있고, 또한 ANA는 합성 제올라이트 중 가장 낮은 CEC 및 Asp를 가지고 있으나 CAN보다 훨씬 높은 흡착능을 보여주고 있다. 특히 흡착제의 비표면적(Asp)는 중금속의 흡착능과 상관성이 거의 없는 결과를 보이고 있는데, 이러한 결과는 높은 비표면적을 갖고 있다 하더라도 중금속과 반응할 수 있는 부위가 적으면 중금속 흡착능이 감소됨을 의미하며, Sposito<sup>26)</sup>도 카올리나이트에 의한 흡착연구에서 카올리나이트의 전체 표면적 중 7.8%만이 피흡착질과 반응한다고 보고하였다. 본 실험조건에서 중금속 흡착능은 흡착제의 표면 자리밀도인 Ns의 순으로 감소함을 알 수 있다. 즉, Ns는 양이온 치환용량(CEC)와 비표면적을 함께 고려한 값으로<sup>27)</sup> 황토, ANA, CAN, Na-P1 및 SOD의 Ns는 각각 1.07, 5.25, 3.37, 15.59, 7.79 site/nm<sup>2</sup>으로 Ns값이 가장 큰 Na-P1이 가장 큰 중금속 흡착능을, 가장 적은 황토가 가장 적은 중금속 흡착능을 보임을 알 수 있었다.

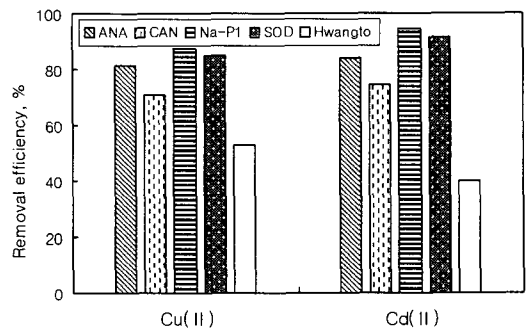


Fig. 3. Comparison of heavy metal removal for Hwangto and its synthetic zeolites (adsorbent amount: 0.1 g/50 mL, heavy metal concentration: 8.3×10<sup>-5</sup>M for Cu<sup>2+</sup>, 6.5×10<sup>-5</sup>M for Cd<sup>2+</sup>, ionic strength: 0.01M NaCl).

그리고 중금속 흡착능을 정량적으로 평가하고자 할 때 위에 언급한 Ns와 함께 흡착제의 전기화학적 표면특성인 pH<sub>zpc</sub> 및 양성자 해리 고유 표면 이온화상수인 pK<sub>a2(int)</sub>을 고려하여야 한다고 사료된다. 즉, 흡착제 표면의 pH<sub>zpc</sub>가 낮을수록 이보다 높은 pH에서는 표면의 음전하의 비율이 크게 증가하기 시작하며, 또한 pK<sub>a2(int)</sub>이 적을수록 낮은 pH에서 음전하의 비율이 높기 때문에 중금속의 양이온과 착체를 형성하는 비율이 증가하여 중금속의 흡착능이 증가할 것으로 판단된다. 본 연구에서 사용된 Na-P1, SOD, ANA, CAN의 pH<sub>zpc</sub>는 각각 4.75, 4.80, 4.96, 5.20(Table 4)이고, pK<sub>a2(int)</sub>는 각각 5.70, 5.90, 6.10, 6.50(Table 5)으로 합성 제올라이트 사이의 중금속 흡착능의 순과 일치함을 알 수 있었다. 즉 합성 제올라이트의 pH<sub>zpc</sub> 및 pK<sub>a2(int)</sub>가 낮을수록 중금속 흡착능은 증가하였다. 그러나 황토의 경우 본 연구에 사용된 모든 pH 범위(3-10)에서 음이온을 띠고 있고, pK<sub>a2(int)</sub>도 낮으나 위에서 언급한 바와 같이 중금속을 흡착할 수 있는 반응부위가 매우 적기 때문에 중금속 흡착능이 감소하는 것으로 판단된다.

3.2.2. 중금속 흡착에 미치는 pH의 영향

황토 및 합성 제올라이트의 중금속 흡착능에 미치는 pH의 영향을 검토하기 위해 흡착제 0.1 g, 이온강도 0.01 M NaCl을 함유하는 중금속 용액 ([Cu<sup>2+</sup>] = 8.3 × 10<sup>-5</sup> M, [Cd<sup>2+</sup>] = 6.5 × 10<sup>-5</sup> M) 50 mL를 0.1 M HCl/NaOH로 pH 3~10으로 변화시킨 후 흡착실험을 수행하고, 흡착 평형 후 최종 pH를 측정하여, 이들 pH에서 중금속 흡착결과를 Fig. 4에 표시하였다.

Fig. 4에서 보여지는 바와 같이 pH가 증가할수록 흡착제의 중금속 흡착능은 증가함을 알 수 있었다. 이는 흡착제의 pH<sub>zpc</sub> 보다 낮은 pH에서는 표면이 주로 양전하를 띠게 되어 중금속의 양이온과 착체를 형성하기 어렵고, 이보다 높은 pH에서는 pK<sub>a2(int)</sub>에 따라 음전하 비율이 크게 증가하여 중금속과 쉽게 착체를 형성하기 때문인 것으로 사료된다. 그리고 합성 제올라이트는 pH 증가에 따라 중금속 흡착능이 크게 증가하였으나 황토는 완만하게 증가함을 알 수 있는데, 이는 전자의 경우 pH 변화에 따른 음전하의 비율이 크게 증가하나 황토는 흡착부위가 적어 음전하의 비율이 완만하게 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

중금속 이온의 흡착능은 Cu(II)의 경우 Na-P1과 SOD에서는 pH 6.5 이상에서 거의 대부분 제거되었고, ANA와 CAN에서는 pH 7.5 이상에서, 황토에서는 pH 9 이상에서 거의 대부분 제거되었다. Cd(II)는 Na-P1 과 SOD의 경우 pH 6.3 이상에서 거의 대부분

분 제거되었고, ANA와 CAN 에서 각각 pH 7.5, pH 8.0 이상에서, 황토는 pH 8.7 이상에서 거의 대부분 제거되었다.

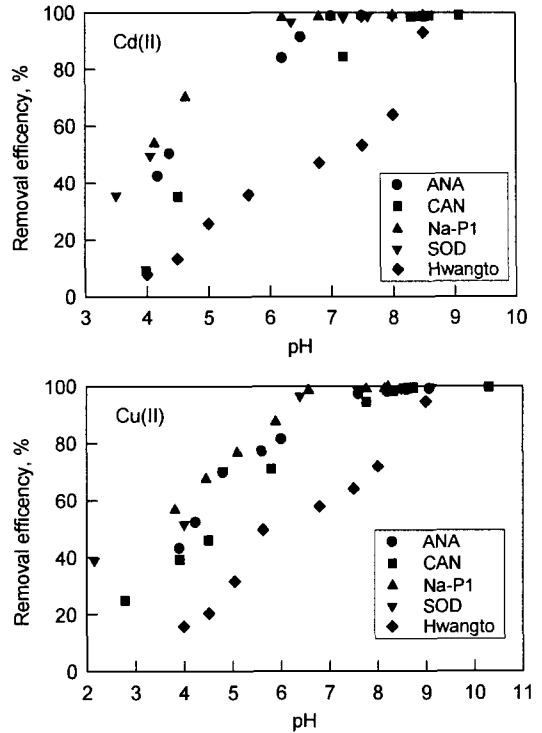


Fig. 4. Effect of pH on heavy metal adsorption by Hwangto and synthetic zeolites.

4. 결 론

황토와 이로부터 수열반응에 의해 합성된 수종의 합성 제올라이트(ANA, CAN, Na-P1, SOD)를 흡착제로 사용하여 이들 흡착제의 물리적, 전기화학적 표면특성을 검토하고, 이들 흡착제의 표면특성을 이용하여 흡착제 상호간의 Cu(II) 및 Cd(II)에 대한 흡착능을 비교·검토하였다. 흡착제의 종류에 따른 중금속 흡착능은 Na-P1 > SOD > ANA > CAN > 황토의 순서로 나타났다. 이 순서는 흡착제의 양이온 교환능력(CEC)이나 비표면적(Asp) 보다는 이들 양자를 함께 고려한 단위면적당 반응부위를 나타내는 반응자리 밀도(Ns, site/nm<sup>2</sup>)의 크기 순서와 일치하였으며, 또한 합성 제올라이트 사이에서는 표면 영전하점의 pH를 나타내는 pH<sub>zpc</sub>와 양성자 해리 고유 표면 이온화상수인 pK<sub>a2(int)</sub>와 역의 관계를 나타내었다.

합성 제올라이트의 pH<sub>zpc</sub>는 4.80~5.20 이었고, 이들 pH<sub>zpc</sub>와 pH 6 또는 7 사이에서는 흡착 부위의 음전하가 크게 증가하여 중금속 흡착능이 크게 증가

하였으며, 황토는 본 실험 조건(pH 3~10)에서 전부 음전하를 띠고 있으나 흡착부위가 적어 pH 증가에 따른 음전하가 서서히 증가하여 이에 따른 중금속 흡착능의 증가는 완만하였다.

### 감사의 글

이 논문은 2002년도 제주대학교 두뇌한국 21사업에 의하여 지원되었음.

### 참고 문헌

- 1) Manahan, S. E., 1990, Environmental Chemistry (4th Ed.), Lewis Publishers Inc., 146-157pp.
- 2) Volesky, B., 1990, Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, Boca Raton, FL, 8-15pp.
- 3) Hoffman, D. J., B. A. Ratter, G. A. Burton, Jr. and J. Cairns Jr., 1995, Handbook of Ecotoxicology, CRC press, Inc., 755pp.
- 4) EPA, 1991, Recovery of metals from sludge and wastewater, EPA/600/S2-91/041, 548-028/40080, 127pp.
- 5) 양상용, 구연봉, 최지혁, 이인선, 신찬기, 유재근, 1997, 황토와 응집제에 의한 조류 제거, 대한 위생학회지, 12(3), 127-130.
- 6) 안갑환, 김좌관, 문정현, 서정호, 1998, 소성 황토를 이용한 중금속 흡착제거, 화학공학의 이론과 응용, 4(1), 1581-1584.
- 7) 정의덕, 김호성, 박경원, 백우현, 1999, 황토의 물리적 특성 및 수용액 중의 중금속 이온의 흡착 특성에 관한 연구, 한국환경과학회지, 8(4), 491-496.
- 8) 정의덕, 김호성, 원미숙, 윤장희, 박경원, 백우현, 1999, 국내산 황토를 이용한 수용액 중의 Pb(II), Cu(II), Cr(III) 및 Zn(II) 이온의 흡착 특성, 한국환경과학회지, 8(4), 497-502.
- 9) 현성수, 1999, 제주 스크리아로부터 합성된 제올라이트를 이용한 폐수 중 중금속 제거에 관한 연구, 제주대학교 석사학위논문, 69pp.
- 10) Kim, M. S., W. T. Kwon and K. S. Jeon, 1987, Cation exchange properties of synthetic zeolite A from kaolin, HWAHAK KONGHAK, 25(6), 570-577.
- 11) Kim, W. B., S. H. Jung and B. J. Ahn, 1997, Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash, J. Ind. Eng. Chem., 3(3), 185-190.
- 12) 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, 550pp.
- 13) Gregg, S. J. and K. S. W. Sing, 1992, Adsorption, Surface Area and Porosity (2nd ed.), Academic Press, London, UK. 428pp.
- 14) 전병은, 1999, 제주 송이로부터 제올라이트의 합성, 전북대학교 교육대학원 석사학위논문, 54pp.
- 15) Stumm, W. and J. J. Morgan, 1996, Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters (3rd ed.), A Wiley Interscience Publication, 1022pp.
- 16) Schindler, P. W., P. Liechti and J. C. Westal, 1987, Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface, Netherlands J. Agric. Sci., 35, 219-230.
- 17) Carrol-Webb, S. A. and J. V. Walther, 1988, A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rate, Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 2609-2623.
- 18) Zachara, J. M., C. E. Cowan, R. L. Schmidt and C. C. Ainsworth, 1988, Chromate adsorption by kaolinite, Clays Clay Mineral, 36, 317-326.
- 19) Gran, G., 1952, Determination of the equivalence point in potentiometric titration, Part II. Analyst, 77, 661-671.
- 20) Davis, J. A., R. O. James and J. O. Leckie, 1997, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, J. Colloid Interface Sci., 63, 480-499.
- 21) 신용일, 박상원, 1999, Surface Complexation Model을 이용한 양이온 중금속(Pb, Cd) 흡착반응의 모델화 연구, 한국환경과학회지, 8(2), 211-219.
- 22) 조현구, 박수자, 김영호, 2001, 경남 고성 지역 황토 현탁액의 표면 화학적 특성: 영 전하점과 표면 전하 밀도, 지질학회지, 37(4), 515-526.
- 23) Stumm, W., 1992, Chemistry of Solid-Water Interface, John Wiley & Sons, Inc., USA, 19pp.
- 24) 감상규, 이민규, 1998, 생물 흡착제로서 해양갈조류를 이용한 크롬흡착특성, 수처리기술, 6(1), 11-23.
- 25) 감상규, 현성수, 이민규, 2002, 제주 스크리아에 의한 구리 및 납 이온의 흡착특성, 대한 환경공학회지, 24(1), 57-69.
- 26) Sposito, G., 1984, The Surface Chemistry of

Soils, Oxford University Press, New York,  
288pp.

27) 정찬호, 박상원, 김수진, 1998, 캐오리나이트의

세슘-137 및 스트론튬-90 흡착에 대한 삼중층표면  
복합반응 모델링: 지하수 이온성분 및 pH의 영향,  
한국광물학회지, 11(2), 106-116.