

천연 제올라이트의 수환경 개선용 기능성 소재로의 활용에 관한 연구 (II): 국내산 제올라이트의 중금속 이온 흡착 특성

Study of Utilization of Natural Zeolites as Functional Materials for Water Purification (II): Adsorption Properties of Heavy Metal Ions by Domestic Zeolites

노 진 환 (Jin Hwan Noh)*

강원대학교 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

요약: 각종 산업폐수에서 심각한 환경문제를 야기시킬 수 있는 중금속(Ag, Pb, Cr, Cu, Zn, Mn) 이온들에 대한 국내산 주요 제올라이트의 흡착 성향 및 능력을 광물 조성 및 특성 분석과 일련의 흡착실험을 통해서 광석 단위로 평가해 보았다. 국내산 제올라이트 광석의 중금속 흡착 반응은 기본적으로는 양이온 교환방식에 의존되지만, 높은 CEC 값이 반드시 보다 많은 중금속 흡착능력을 의미하는 것은 아닌 것으로 나타난다. 제올라이트 광석의 중금속 흡착성향은 광종별로 다소 차이를 보이지만, 일반적으로 흡착선호도에 있어서 $Ag \geq Pb > Cr, Cu \geq Zn > Mn$ 와 같은 흡착 서열을 이루는 것으로 밝혀졌다. 폴란다이트는 Cr을 보다 더 선호하는 성향을 보이는 반면에, 클리네피로라이트는 Cu를 더 선호하는 경향을 나타낸다. 일반적으로 제올라이트의 광종에 관계없이 Ag와 Pb는 상대적으로 월등한 흡착선호도를 나타낸다. 특히 Ag는 Na에 의한 재용출 과정에서 전혀 유리되지 않을 정도로 제올라이트에 대한 높은 흡착성향을 보인다.

제올라이트 광석의 중금속 흡착능력은 광종별로 현격한 차이를 보인다: 페리어라이트>클리네피로라이트>폴란다이트. 이에 비해서 모오데나이트는 CEC 성향으로 보아 클리네피로라이트와 비슷한 수준인 것으로 해석된다. 제올라이트의 암모늄 이온에 대한 CEC 값과 중금속 이온 흡착능력은 엄밀히 잘 부합되지 않는 것으로 나타난다. 또한 제올라이트 광석들의 중금속 흡착능력은 대개 제올라이트의 함량, 즉 광석의 품위에 의존되는 경향을 보이지만, 광석에 따라 그 일반적 추이에서 크게 벗어난 흡착 양상을 보이기도 한다. 이는 제올라이트의 선택적 흡착특성, 중합단층의 존재와 같은 구조적 결합이나 천연상 교환성 양이온의 조성(특히 흡착선호도가 높은 K의 함유도)에 의한 효과로 추정된다. 국내산 제올라이트를 중금속 흡착제거용으로 응용하는 데에는 부존자원의 활용성, 경제성 및 성능을 고려하여 클리네피로라이트 계열의 광석을 사용하는 것이 합리적일 것으로 판단된다.

주요어: 중금속 이온, 제올라이트, 흡착선호도, 흡착능력, 산업폐수, 교환성 양이온, CEC, 클리네피로라이트

*교신저자: jhnoh@kangwon.ac.kr

ABSTRACT : The adsorption property and ability of domestic zeolites for some heavy metal ions (Ag, Pb, Cr, Cu, Zn, Mn), which may cause a serious environmental problem in industrial wastewater, were evaluated on ore unit through a series of adsorption experiments together with careful examinations of mineral composition and properties of the zeolites. Though the adsorption behavior basically took place in the form of a cation exchange reaction, the higher CEC value does not necessarily imply the higher adsorption capacity for a specific heavy metal. A general trend of the adsorption selectivity for heavy metals in the zeolites is determined to be as follow: $Ag \geq Pb > Cr, Cu \geq Zn > Mn$, but the adsorption properties of heavy metal ions somewhat depend on the species and composition of zeolite. Clinoptilolite tends to adsorb selectively Cu in case of Cr and Cu, whereas heulandite prefers Cr to Cu. A dominant adsorption selectivity of the zeolite ores for Ag and Pb is generally conspicuous regardless of their zeolite species and composition. The zeolite ores exhibit a preferential adsorption especially for Ag^+ so as not to regenerate when treated with Na^+ .

In the adsorption capacity for heavy metal ions, the zeolites differ in great depending on their species: ferrierite > clinoptilolite > heulandite. Considering the CEC value of mordenite, the mordenite-rich ore appears to be similar to the clinoptilolite ore in the adsorption capacity. The adsorption capacity for heavy metals is not positively proportional to the CEC values of the zeolites measured by the exchange reaction with ammonium ion. In addition, the adsorption capacity roughly tends to depend on the zeolite contents, i.e., the grade of zeolite ore, but the trend is not consistent at all in some ores. These may be caused by the adsorption selectivity for some specific heavy metals, the presence of possible stacking micro-faults and natural cations such as K hardly to exchange in the zeolite. Considering the economic availability and functional effectiveness as natural zeolite resources, clinoptilolite ores could be applicable to utilize the domestic zeolites for the removal of heavy metals.

Key words : heavy metal ion, zeolite, adsorption selectivity, adsorption capacity, industrial wastewater, exchangeable cation, CEC, clinoptilolite

서 언

각종 산업체의 폐수나 광산의 산성배수(acidic drainage)중에 흔히 수반되는 중금속 이온들은 생체에 치명적인 독성을 지니기 때문에 심각한 환경오염 문제를 야기시킨다는 것은 주지의 사실이다. 이 같은 유해한 산업폐수 중의 중금속 이온의 농도를 기준치 이하로 낮추기 위한 여러 방면에서 다양한 연구가 진행되고 있지만, 그 중에서도 천연 제올라이트를 이용한 제거 방안이 기술적 측면이나 경제성에 있어서 많은 관심을 끌고 있는 상황이다. 특히 도시국가에 준하는 협소한 국토조건에도 불구하고 공업입국을 지향하는 우리나라의 입장과 국내에 천연 제올라이트가 비교적 풍부하다는 사실을 감안하면, 중금속 오염과 관련하여 제올라이트의 응용 방안을 검토하는 것은 필연적이고도 당연한 사안이 될 것이다.

Ames (1960, 1961)를 비롯한 많은 학자들에 의해서 이루어진 천연 제올라이트의 중금속 흡착 성능에 관한 연구를 통해서, 제올라이트의 중금속 흡착반응은 주로 양이온 교환방식으로 이루어

진다는 사실이 잘 알려지게 되었다(Pabalan and Bertetti, 2001). 또한 중금속 흡착 성향 및 거동 등에 대한 기본적인 연구결과들로 인해서, 그 동안 천연 제올라이트의 중금속 제거 용도의 적용 가능성이 점차 현실화 되고 있는 상황이다(Colella, 1996; Bremner and Schultze, 1995; Kalló, 2001). 그러나 천연 제올라이트의 광종 다양성, 낮은 품위 및 불순물, 선택적 흡착 성향 등에 기인하여 이를 중금속 폐수의 정화에 이용하는 방안을 마련하는 것은 그리 간단치 않은 사안이다. 또한 제올라이트를 이용한 산업폐수 정화의 결과로 파생되는 중금속으로 오염된 제올라이트가 경우에 따라서는 다시 2차적인 오염원이 될 수 있기 때문에, 이를 효과적으로 재처리하는 방안도 마련되어야 할 것이다.

국내산 제올라이트 광석의 중금속 흡착특성이 국내에서는 아직 체계적으로 연구되지 않은 상황이기 때문에, 이 용도에 적합한 광석 유형의 도출은 물론 (1) 광종별 흡착 성향 및 선호도, (2) 광석별 흡착 능력 및 불순물 효과 및 (3) 흡착 반응 및 메카니즘과 같은 기본적인 사항에 대해서

도 아직 연구개발이 미흡한 실정이다. 이는 국내에서 주된 제올라이트 광물상을 이루는 클리놉틸로라이트의 결정화학적 다양성에 기인하는 바가 큰 것으로 여겨진다. 즉, 이 같은 클리놉틸로라이트 특유의 결정화학적 다양성(즉, 골격조성과 양이온 함유비에서의 다양성)은 전술한 바와 같은 양이온 교환특성은 물론 중금속 흡착 특성과 능력의 다변성을 유발시키기 때문에, 실제로 분석 및 측정하지 않고서는 그 응용성을 평가하기 어렵다. 게다가 천연 제올라이트는 일반적으로 단일 광물상이 아닌 광석(대개 20 wt% 이상의 불순 광물 성분들이 혼재된 물질적 상태)의 형태로 산출되어 다소 그 품위를 증진시킬 수는 있으나 순수한 제올라이트만의 조성으로 경제성 있게 가공 및 처리하는 것이 현실적으로 불가능하다는 것도 이 같은 목적의 연구개발을 가로막고 있는 어려운 점이다. 제올라이트의 중금속 흡착 특성 및 그 응용과 관련하여 국내에서 이루어졌던 기존의 연구결과들은 이 같은 문제들에 대한 심각한 고려 없이 이루어졌던 관계로 그 결과의 당위성에 의문을 가지지 않을 수 없는 상황이다.

이 같은 배경 하에서 최근에 발표된 국내산 제올라이트의 양이온 교환특성에 대한 연구결과(노진환, 2003)와 더불어, 이 연구에서 이루어진 일련의 중금속 흡착실험 결과 등을 바탕으로 국내산 제올라이트의 중금속 이온들에 대한 흡착 성향과 능력을 평가하고자 한다. 제올라이트의 광종별로의 중금속 이온에 대한 흡착 성향의 차이와 클리놉틸로라이트(clinoptilolite) 계열의 광석에서의 흡착 성능의 주요 규제 요소들을 해석하고자 한다. 이를 통해서 궁극적으로 산업폐수에

서 중금속 이온의 흡착·제거제 용도에 적합한 국내산 광석의 유형과 그 적용 방안을 도출하고자 한다.

실험 및 분석 방법

시료의 감정 및 준비

국내산 제올라이트의 중금속 흡착 성향과 능력을 평가하기 위해서 영일 지역에서 산출되는 9개의 광석들을 선택하여 실험하였다. 이 실험에 사용된 광석들은 클리놉틸로라이트 계열의 광석 6개(mordenite 함량이 비교적 높은 시료 한개 포함), heulandite(heulandite) 광석 1개 및 페리어라이트(ferrierite) 계열의 광석 2개로 구성되었다. 대표 시료의 선택기준으로써, (1) 제올라이트의 광종과 광물상, (2) 품위와 불순물 내용 및 (3) 부존 규모와 개발 현황과 같은 사항들을 고려하였다. 선택된 시료들을 X-선회절 정량분석법(Quantitative XRD Analysis)과 주사전자현미경(SEM) 관찰을 통해서 그 광물상과 광물조성을 보다 면밀히 조사하고 검증하였다(Table 1, Fig. 1).

제올라이트 표품들을 강철재의 절구로 분쇄하면서 동시에 체질을 병행하여 칼럼에서 시험용액의 침투가 용이하도록 모래 크기(18~35 mesh: 0.6~1.0 mm)의 시료 500 g 정도를 준비하였다. 시료의 대표성이 유지되도록 선택된 광석이 모두 분쇄 및 체질 과정을 거치도록 유의해서 시행하였다. 이와 같이 준비된 제올라이트 시료들의 이온교환성을 증진시키고 시료에 묻은 분진을 제거하기 위해서, 1 M의 NaCl 용액으로 2회에 걸쳐

Table 1. Quantitative XRD analysis results (wt%) of some selected zeolite ores in Yeongil area

	Clino	Heul	Mord	Ferri	Mont	Opt	Qtz	Ksp	Plg	Msc	Biot	Hemt	Pyrt
Ze001241-1	56.4	·	3.6	·	2.4	0.3	18.6	8.9	2.1	7.5	·	0.2	·
Ze001243-2	80.8	·	3.1	·	0.2	2.7	·	4.6	2.9	5.4	·	0.4	·
Ze001244-2	87.8	·	1.8	·	0.3	1.0	·	2.5	2.0	4.0	0.5	0.1	·
Ze001252	74.4	·	0.1	·	4.0	12.8	·	0.1	1.7	6.4	0.3	0.3	0.1
Ze001263	50.4	·	7.8	·	0.3	1.4	0.9	5.5	24.1	5.6	2.8	1.1	·
Ze001264-2	42.9	·	11.6	·	0.3	1.9	1.7	11.4	23.4	4.8	1.8	·	·
Ze001268	·	86.3	·	·	0.9	·	·	1.6	1.8	5.1	3.5	·	0.5
Ze001242	·	·	3.6	27.0	0.9	6.9	1.2	40.5	12.1	5.8	1.1	0.5	0.3
Ze0041610	·	·	2.1	35.3	0.2	14.2	2.3	34.0	3.2	6.7	1.2	·	0.8

Abbreviations: Clino = clinoptilolite, Heul = heulandite, Mord = mordenite, Ferri = ferrierite, Mont = montmorillonite, Opt = opal-CT, Qtz = quartz, Ksp = K-feldspar, Plg = plagioclase, Msc = muscovite, Biot = biotite, Hemt = hematite, Pyrt = pyrite

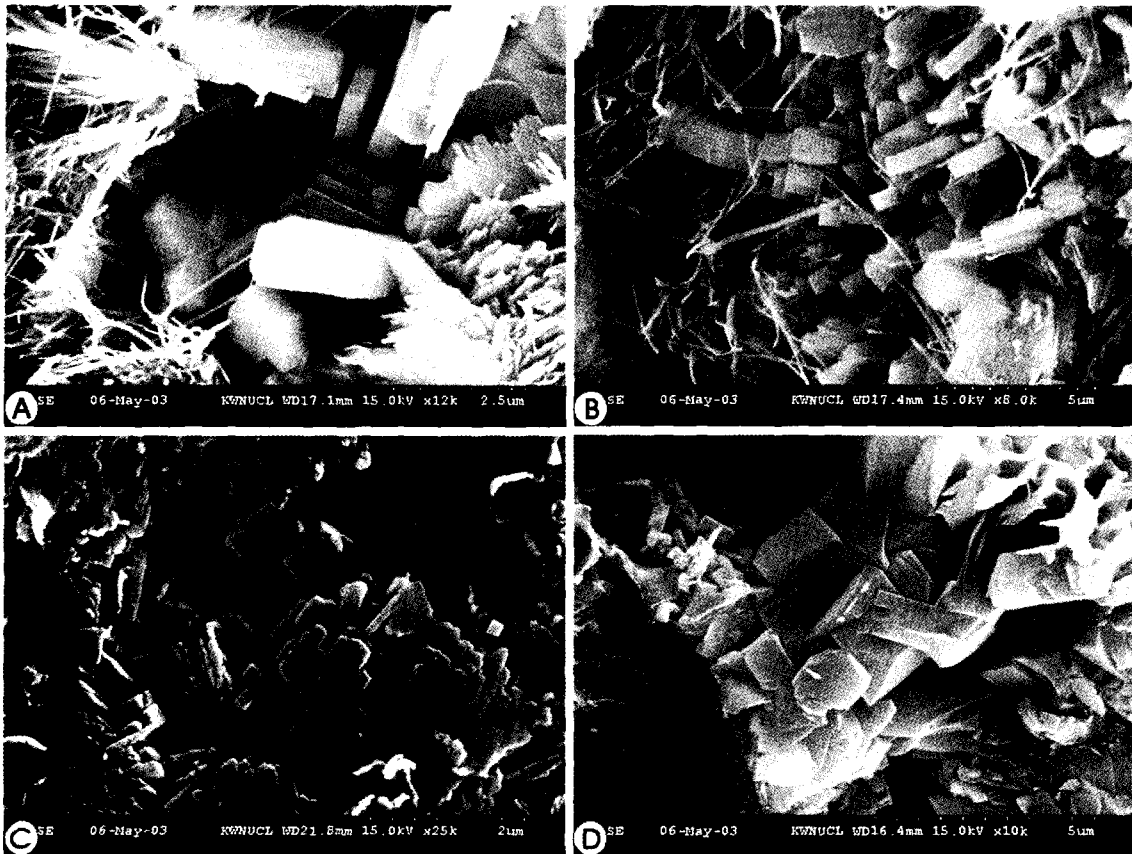


Fig. 1. SEM micrographs of zeolites used in the adsorption experiments. A. Clinoptilolite-rich ore (Ze001264-2) accompanying fibrous mordenite. B. Mordenite (fibrous) and clinoptilolite (tabular) in mordenite-rich ore (Ze001263). C. Ferrierite-rich ore (Ze001242). D. Heulandite-rich ore (Ze001268).

48시간 동안 실온에서 세척 및 이온교환 반응시켰다. 그 후에 시료 표면에 잔존된 Cl^- 이온을 제거하기 위해 증류수로 5회 이상 세척하였고, 전기오븐에서 제올라이트의 구조에 영향을 주지 않는 낮은 온도($<60^{\circ}C$)의 조건으로 일주일 정도 방치시켜 충분히 건조시켰다. 이를 밀폐된 플라스틱 통에 담아 보관하면서 흡착실험에 사용하였다.

흡착실험 장치 및 조건

중금속 이온 흡착반응은 칼럼실험(Column Experiment) 방식과 벡취실험(Batch Experiment) 방식으로 이루어졌다. 중금속 혼합용액에 의한 선택도 실험이나 $NaCl$ 에 의한 역치환 실험의 경우에는 완전한 반응결과를 얻기 위해서 주로 벡취 실험 방식으로 시행되었다.

칼럼실험용 반응관(leaching tube)으로써 그 직경이 24 mm(macro-type)이고 길이는 각각 16 cm 인 'Pyrex' 제품의 유리관을 사용하였다. 반응용액의 순환을 효과적으로 시행하기 위해서 연동펌프(peristaltic pump)를 사용하였고 20 g의 제올라이트 시료칼럼에 200 mL의 중금속 용액이 대개 일정한 속도로 30분 정도의 시간 동안에 전부 통과될 수 있도록 펌프의 세기를 조절하였다. 반응 초기에 펌프의 압력에 의해서 시료가 튀지 않도록 시료 위에 유리면(glass wool)을 채워 완충시켰다. 칼럼실험 장치의 반응조건을 요약하면 Table 2와 같다.

벡취실험은 진탕 기능이 있는 항온수조(shaking water bath) 내에서 시행되었다. 수조의 온도는 $20^{\circ}C$ 로 고정시켰고 진탕속도는 대개 130 rpm 전후로 조정하였다. 'TEFLON' 재질의 30 mL 용기

Table 2. Operating condition for the adsorption of heavy metals in the zeolite column experiment

Experimental specifications	
Column diameter	2.4 cm
Bed depth	7~8 cm
Sample amount	20 g
Service conditions	
Feed composition	0.1 M of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Ag, Cr, Mn)
Feed flow rate	400 ml/hr
Holdup time	about 30 minutes

에 시료 2 g 또는 2.5 g을 20 mL 또는 25 mL 용액에 각각 반응시키는 방식으로 24시간 동안에 걸쳐서 이루어졌다.

중금속 원소의 선택과 용액의 준비

이 흡착실험에 사용된 중금속 원소로는 방사성 원소를 제외한 전이금속 원소(transient metal)들 중에서 환경오염 측면에서 중요한 6개의 원소들, 즉 Cu, Cr, Zn, Mn, Pb 및 Ag을 선택하였다. 이들은 도금, 페인트, 필름 등의 제조공정에서 유출되는 산업폐수와 광산배수에서 흔히 발생할 수 있는 유해한 중금속 이온들이다. 이 실험에는 중금속 원소들의 용해도를 고려하여 각 원소들의 염화염 또는 질산염 형태의 시약인 CuCl₂, CrCl₃, ZnCl₂, MnCl₂, Pb(NO₃)₂ 및 AgNO₃가 사용되었다. 실험용 중금속 용액은 이 시약들을 각각 0.1 M의 농도로 증류수에 용해시켜 준비함으로써, 이와 흡착반응하는 제올라이트가 중금속 이온으로 충분히 포화될 수 있도록 하였다. 이 같은 중금속 용액의 농도는 Pebalan and Bertetti (2001)을 비롯한 다른 많은 연구자들에 의해서 알려진 각 중금속 이온과 클리넨틸로라이트 간의 흡착반응의 평형농도 수준보다 더 높게 설정된 것이다.

중금속 흡착 및 용출 실험과정과 분석방법

제올라이트와 중금속 이온 간의 흡착반응은 6개의 중금속 이온들별로 각각 별도로 시행되었을 뿐만 아니라 이들의 혼합용액상으로도 이루어졌다. 전자의 경우는 칼럼실험으로 시료 20 g에 200 mL의 중금속 용액이 30분 동안에 모두 걸러져 나아가도록 시행하였고, 벅치실험 방식으로는

시료 2.5 g당 중금속 혼합용액을 25 mL씩 24시간 반응시키는 조건에서 이루어졌다. 혼합용액으로 반응시킬 경우에도 같은 조건에서 벅치실험 방식으로 시행하였다.

이 모든 흡착실험 과정에서, 제올라이트의 선택적 양이온교환성이 H₃O⁺에 의해 교란되는 것을 방지하기 위해, 반응용액에 산이나 염기를 첨가하는 방식으로 용액의 pH를 임의로 조절하지 않고 자연적 상태(pH=7~8) 그대로 유지하였다. 이 같은 흡착실험 후에는 시료 표면에 붙은 중금속 이온을 제거할 목적으로 증류수로 3회에 걸쳐 세척하였다. 제올라이트의 중금속 이온 흡착성향을 Na⁺에 대비하여 평가하기 위해서, 중금속으로 흡착된 시료들을 각각 2 g씩 취해서 벅치실험 조건에서 1 M의 NaCl 용액 20 mL로 24시간 동안에 걸쳐서 반응시켰다. 이 같은 역치환 실험 후에도 제올라이트 시료들을 증류수로 세척하여 보관하였다. 제올라이트 시료를 세척한 후에는 항상 60°C 이하의 조건에서 일주일 이상 충분히 건조시켰다.

이 같은 제올라이트에 의한 중금속 이온 흡착 및 용탈 실험과정에서 파생된 잔류용액들은 모두 수거되어 플라즈마분광 분석법(ICP-AES)으로 분석되었다. 이 과정에서 각 이온들의 검출농도에 맞추어 용액시료를 적절히 희석시켜 분석하였다.

실험 및 분석 결과

중금속 칼럼흡착 실험 결과

국내산 제올라이트의 중금속 흡착 성향과 능력을 우선 칼럼실험을 통해서 시험해 보았다. 이 실험에 동원된 모든 제올라이트 시료들은 전술한 바와 같이 중금속 이온과의 교환반응성을 극대화하기 위해서 사전에 Na⁺으로 치환시켰다. 그렇지만 중금속 이온들과의 흡착반응의 결과로 제올라이트에서 용탈되는 양이온 중에는 Na 이외에 Ca, K 및 Mg도 미량 검출되었다. 제올라이트의 칼럼흡착 반응 결과에 의하면, 그 함량과 광종별로 다소 차이를 보이지만, Cu를 비롯한 6개의 중금속 이온들에 대해서 뚜렷한 흡착성을 보였다 (Table 3).

클리넨틸로라이트 계열의 광석들은 각 중금속 이온들에 대해 유사한 흡착성향을 보이고, 그 흡착 정도는 제올라이트의 함량에 의존되는 것으로

Table 3. Possible amounts of adsorbed heavy metals, determined from effluent cations when leaching the Na-exchanged zeolite ores with heavy metal solution (0.1 M) in column test

	Amount (mg/L) of adsorbed heavy metal					
	Cu	Cr	Zn	Mn	Pb	Ag
Ze001241-1	1716	1196	1830	1319	8080	6472
Ze001243-2	1462	884	1111	934	9738	6364
Ze001244-2	2860	1144	2288	1758	13260	7551
Ze001252	2923	1196	2746	2033	15539	7443
Ze001263	1779	1144	1373	1154	10360	8306
Ze001264-2	1587	1196	1307	1099	9324	8306
Ze001268	1716	1352	1569	1264	3937	5717
Ze001242	1080	1092	1307	989	4765	4854
Ze0041610	1207	832	1177	769	7252	5178

나타난다. 또한 Ag와 Pb에 대한 흡착성향이 상대적으로 큰 것으로 나타난다. 제올라이트의 공동 내에 흡착된 중금속 이온에 대한 CEC 값으로 정한 클리놉틸로라이트의 중금속 흡착선호도는 Ag>Pb>Cu>Zn>Cr≥Mn의 순서로 정해진다. 이에 비해서 홀란다이트 계열의 광석은 높은 품위에도 불구하고 전반적으로 클리놉틸로라이트 계열의 광석보다 낮은 흡착능력을 보여준다. 그러나 홀란다이트의 경우에는 Ag>Cu≥Cr≥Zn≥Mn≥Pb로 나타난다. 특히 Pb의 흡착능력이 상대적으로 현저히 저하되는 양상을 보이는 것이 특징이다.

그러나 Cr에 대해서는 상대적으로 높은 흡착성향을 보인다. 페리어라이트 계열의 광석은 상대적으로 낮은 제올라이트 함량에도 불구하고 상당히 높은 중금속 흡착능력을 나타낸다. 페리어라이트의 중금속 흡착선호도는 Ag>Pb>Zn≥Cu≥Cr≥Mn로 나타난다. 이 같은 국내산 제올라이트들의 흡착능력은 전반적으로 전술한 바와 같은 제올라이트의 CEC의 측정에서 파악된 결과와 비슷한 양상으로 여겨진다.

원소별로는 광중에 관계없이 Ag와 Pb가 상대적으로 높은 흡착성향을 보이지만, 그 중에서도 이들의 원자량을 고려하면 Ag가 가장 높은 흡착성을 보이는 것으로 나타난다. 이 같은 양상은 이 흡착반응의 결과로 부수적으로 파악된 제올라이트 광석의 CEC 값에 의해서도 인지된다 (Table 4). 이에 비해서 Cr과 Mn은 전반적으로 적게 흡착되는 것으로 나타난다.

Table 4. Calculated CEC from the released exchangeable cations by the adsorption of each heavy metal when leaching the Na-exchanged zeolite ores with heavy metal solution (0.1 M) in column test

	CEC (meq/g) values for each adsorbed heavy metal ion					
	Cu	Cr	Zn	Mn	Pb	Ag
Ze001241-1	0.30	0.26	0.32	0.27	0.44	0.63
Ze001243-2	0.25	0.17	0.19	0.19	0.51	0.63
Ze001244-2	0.47	0.22	0.37	0.34	0.67	0.72
Ze001252	0.47	0.24	0.44	0.38	0.77	0.71
Ze001263	0.30	0.27	0.23	0.22	0.53	0.81
Ze001264-2	0.26	0.27	0.21	0.21	0.47	0.80
Ze001268	0.31	0.30	0.27	0.26	0.22	0.59
Ze001242	0.19	0.23	0.22	0.20	0.23	0.47
Ze0041610	0.20	0.17	0.22	0.15	0.37	0.49

각각의 중금속 용액으로 반응시킨 결과로 용출된 Na⁺을 비롯한 K⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺의 양으로부터 제올라이트 광석들의 유효 CEC (effective cation exchange capacity) 값을 계산하였다(Table 4). 각각의 제올라이트에 대해서 반응시킨 중금속 이온의 종류마다 그 선호도에 따라 CEC 값에 있어서 큰 차이를 보인다. 그렇지만 암모늄 이온(NH₄⁺)과의 이온교환성에 의해서 정해진 제올라이트의 CEC 값에 비해서 전반적으로 훨씬 낮은 값을 갖는다. 이는 흡착반응 전에 양이온교환성을 높여 주기 위해서 Na⁺으로 치환시켜주었지만(Semmens and Seyfarth, 1978; Semmens and Martin, 1988), 시료의 입도가 커서 그 입자의 내부까지 모두 반응이 일어날 수 없기 때문인 것으로 여겨진다. 특히 클리놉틸로라이트의 Ag에 의한 CEC 값이 다른 중금속 원소들에 비해서 유난히 높은 것은 이들 간의 높은 흡착선호도를 지시하는 것으로 여겨진다(Ames, 1961; Kalló, 2001).

중금속 흡착 및 용탈을 위한 벤틀실험 결과

벤틀실험 방식으로 이루어진 국내산 제올라이트의 중금속 흡착실험 결과, 전반적으로 칼럼실험의 결과와 일치하는 것으로 나타났다(Table 5). Ag의 경우를 제외하고는 모든 중금속 원소들의 흡착수준이 칼럼실험 결과보다 대체적으로 약간 높은 값을 갖는다(Table 6). 제올라이트의 공동 내에 흡착된 중금속 이온에 대한 CEC 값으로 정한 클리놉틸로라이트의 중금속 흡착 정도는 Pb

Table 5. Possible amounts of adsorbed heavy metals, determined from effluent cations when treating Na-exchanged zeolite ores with heavy metal solution (0.1 M) in batch test

	Amount (mg/L) of adsorbed heavy metal					
	Cu	Cr	Zn	Mn	Pb	Ag
Ze001241-1	1883	1415	1701	1384	11665	6350
Ze001243-2	1683	738	1439	1083	13168	6878
Ze001244-2	3347	1248	3289	2580	22124	8596
Ze001252	3084	1436	3107	2461	18854	7495
Ze001263	1834	796	1660	1290	13895	7039
Ze001264-2	1949	736	1526	1210	13982	4044
Ze001268	1572	1247	1516	1164	6566	5617
Ze001242	1145	934	1100	847	5232	3548
Ze0041610	1501	684	1174	768	8023	4960

Table 6. Calculated CEC from the released exchangeable cations by the adsorption of each heavy metal when treating the Na-exchanged zeolite ores with heavy metal solution (0.1 M) in batch test

	CEC (meq/g) values for each adsorbed heavy metal ion					
	Cu	Cr	Zn	Mn	Pb	Ag
Ze001241-1	0.34	0.32	0.27	0.28	0.64	0.66
Ze001243-2	0.30	0.15	0.25	0.22	0.72	0.72
Ze001244-2	0.56	0.25	0.53	0.49	1.17	0.84
Ze001252	0.51	0.30	0.50	0.47	0.99	0.74
Ze001263	0.31	0.17	0.27	0.25	0.74	0.71
Ze001264-2	0.32	0.16	0.25	0.24	0.72	0.71
Ze001268	0.29	0.29	0.27	0.24	0.37	0.66
Ze001242	0.20	0.20	0.18	0.17	0.27	0.35
Ze0041610	0.25	0.15	0.19	0.15	0.40	0.48

$\geq Ag > Cu > Zn \geq Mn > Cr$ 의 순서로 정해진다. 그러나 홀란다이트의 경우에는 $Ag > Pb > Cu \geq Cr \geq Zn \geq Mn$ 로 나타난다. 이에 비해서 페리어라이트는 $Ag > Pb > Cu \geq Zn \geq Cr \geq Mn$ 로서 다소 다르게 나타난다.

6개의 중금속 이온들의 상호 경쟁적인 조건하에서의 흡착 선호도를 검증하기 위해서, 각 중금속 이온들의 용액(0.1 M)들을 균등히 섞어서 만든 중금속 혼합용액을 제올라이트 광석들에 벅치 방식으로 처리해 보았다. 이 같은 시험 및 분석을 시행한 결과, 단일 원소별로 실험한 결과와는 전반적으로 같지만 부분적으로는 다소 다른 흡착 성향을 보였다(Table 7). Pb와 Ag의 선택적 흡착

Table 7. Possible amounts of adsorbed heavy metals, determined from effluent cations when treating Na-exchanged zeolite ores with the blending solution of heavy metal ions (0.1 M) in batch test

	Amount (mg/L) of adsorbed heavy metal (mg/L)					
	Cu	Cr	Zn	Mn	Pb	Ag
Ze001241-1	122	340	130	5	3412	1795
Ze001243-2	<0.1	155	30	<0.1	3427	1798
Ze001244-2	200	241	237	143	3435	1798
Ze001252	112	264	183	97	3443	1798
Ze001263	<0.1	117	40	2	3437	1798
Ze001264-2	<0.1	90	10	<0.1	3443	1798
Ze001268	<0.1	285	<0.1	5	3415	1798
Ze001242	<0.1	149	30	2	3447	1798
Ze0041610	<0.1	119	<0.1	<0.1	3446	1798

성향이 더욱 두드러지게 나타난다. 반응 후에 잔류된 중금속 이온들의 농도로 계산된 제올라이트의 중금속 이온의 상대적인 흡착 정도는 광종에 관계없이 $Ag > Pb > Cr \geq Zn \geq Cu > Mn$ 의 순서로 나타난다. Cr이 단일 중금속 이온으로 흡착 반응시킨 결과에 비해 흡착경쟁에 있어서 Cu, Zn 및 Mn 보다 상대적으로 우세한 것으로 나타나는 것이 특기할만한 사실이다. 또한 Ag의 경우에는 대부분의 시료들이 잔류용액 중에서 검출되지 않을 정도로 제올라이트와의 매우 높은 선택적 흡착 성향을 보이는 것이 특징이다.

중금속 이온으로 흡착된 제올라이트 광석 시료들의 Na^+ 에 대한 역치환 성향과 중금속 이온에 대한 흡착선호도(adsorption selectivity)를 평가하기 위해서, 1 M의 NaCl 용액으로 벅치실험 조건에서 반응시켜 보았다. 실험 결과, Ag^+ 을 제외한 다른 중금속 이온들의 교환반응에 의한 재용출(regeneration)은 부분적으로 이루어지는 것으로 나타난다(Table 8, 9). 그렇지만 제올라이트에 대해 가장 높은 흡착성향을 보였던 Ag^+ 은 Na^+ 과의 역치환 반응에 의해서는 1 M의 높은 농도조건 하에서도 거의 용출되지 않는 것으로 나타난다. Pb^{2+} 와 Cr^{3+} 도 Na^+ 에 의한 재용출 정도가 매우 낮은 것으로 분석된다. 나머지 중금속 이온들은 대개 20% 전후의 재용출 정도를 보였다. 이 같은 Na^+ 에 대한 중금속 이온들의 비가역적(irreversible) 교환 반응은 중금속 원소별 반응에서나 혼합 중금속 용액에서나 모두 같은 양상을 보인다.

Table 8. Batch test for regeneration of adsorbed metal ion using 1 M NaCl solution in the zeolite ore treated with the specific metal ion

	Concentration of effluent metal ion [mg/L (mM)]					
	Cu	Cr	Zn	Mn	Pb	Ag
Ze001241-1	336 (5.3)	16.6 (0.3)	326 (5.0)	248 (4.5)	22.3 (0.1)	<1.0
Ze001243-2	664 (10.4)	40.3 (0.8)	300 (4.6)	214 (3.9)	34.4 (0.2)	<1.0
Ze001244-2	958 (15.1)	24.8 (0.5)	838 (12.8)	542 (9.9)	19.5 (0.0)	<1.0
Ze001252	834 (13.1)	41.8 (0.8)	750 (11.5)	510 (9.3)	13.2 (0.0)	<1.0
Ze001263	575 (9.0)	19.0 (0.4)	435 (6.7)	275 (5.0)	24.4 (0.1)	<1.0
Ze001264-2	466 (7.3)	11.9 (0.2)	496 (7.6)	221 (4.0)	23.5 (0.1)	<1.0
Ze001268	344 (5.4)	36.3 (0.7)	258 (3.9)	179 (3.2)	31.5 (0.2)	<1.0
Ze001242	273 (4.3)	35.5 (0.7)	313 (4.8)	210 (3.8)	3.0 (0.0)	<1.0
Ze0041610	281 (4.4)	19.0 (0.4)	225 (3.4)	86 (1.6)	8.6 (0.0)	<1.0

중금속 흡착 성향 및 능력 평가

제올라이트의 중금속 흡착 성향 및 선호도

제올라이트의 중금속 이온에 대한 흡착은 위의 실험결과에서도 알 수 있듯이 기본적으로 양이온 교환성에 의존된다. 이 같은 제올라이트의 양이온 교환성은 세공 크기 및 구조와 세공 내에서의 전하 분포상황에 의존될 뿐만 아니라, 반응시킨 이온의 크기, 전하특성 및 농도에 규제되는 것으로 잘 알려져 있다(Barrer, 1978; Pabalan and Bertetti, 2001). 그렇지만 실제로 천연 제올라이트의 특정 이온에 대한 흡착성향을 파악하는 데에는, 위와 같은 일반적인 원리들의 적용만으로는 해석하기 어려운 부분이 많다. 즉, 제올라이트 광석의 다양한 광물조성과 결정화학적 다변성이 중금속 이온의 흡착실험 결과를 해석하는데 주요 장애 요인이 된다. 따라서 이를 극복하기 위해서는 최소한 흡착 실험결과들을 시료의 광물조성상의 특징을 고려하여 가능한 한 많은 시료에서 공통적으로 얻어진 실험 자료들을 통해서 해석해야 할 것이다.

국내산 제올라이트 광석들의 주요 중금속 이온들(Cu, Cr, Zn, Mn, Pb 및 Ag)에 대한 흡착성향은 이미 언급한 바와 같이 주성분 제올라이트의 종류, 함량, 실험방법에 따라 다소 차이를 보인다. 실험 결과에 의하면, 제올라이트의 중금속 흡착은 양이온 교환반응 형식에 의해서 이루어지고 잘 알려진 것처럼 각 이온들에 대한 제올라이트의 흡착선호도의 차이에 의해서 규제되는 것으로 나타난다. 이 연구를 통해서 도출된 흡착 및 Na

이온에 의한 재용출(regeneration) 실험 결과들을 종합하면, 광종에 따라 다소 차이가 있지만 국내산 제올라이트에 대해서 다음과 같이 그 흡착선호도의 일반적인 순서가 정해질 수 있다: $Ag \geq Pb > Cr, Cu \geq Zn > Mn$. 여기서 Cr과 Cu의 흡착선호도는 제올라이트의 광종에 따라 다소 다르게 나타나는 것이 특징이다.

홀란다이트는 Cr을 보다 더 선호하는 성향을 보이는 반면에, 그 선호 정도의 차이는 크지는 않지만 클리놉틸로라이트는 Cu를 더 선호하는 경향이 뚜렷하다. 그러나 혼합용액 상에서의 흡착성향은 Cr이 Cu에 비해서 상대적으로 우세한 것으로 평가된다. 이에 비해서 페리어라이트와 모오데나이트가 많이 함유되는 광석에서는 Cu와 Cr 사이에서 특별한 선호도의 차이를 인지할 수 없는 것으로 해석된다. 전반적으로 흡착선호도가 낮은 Zn과 Mn은 상대적으로 Na에 의한 재용출이 용이한 것으로 나타난다. 여기서 Mn은 모오데나이트에서 비교적 높은 흡착성향을 보이는 것으로 알려져 있지만(Pabalan and Bertetti, 2001), 모오데나이트를 많이 함유하는 국내산 시료(Ze001264-2, Ze001263)에서는 이 같은 양상을 인지할 수 없었다.

이 실험 결과에 의하면, 국내산 제올라이트 광석의 중금속 이온에 대한 흡착성향에 있어서는 불순광물 성분들은 별다른 영향을 미치지 못하는 것으로 평가된다. 이론적으로는 스펙타이트는 물론 극미립을 이루는 단백석 및 장석류들도 구조적 층간, 체표면이나 결정립 사이에서 약간의 중금속 흡착이 야기될 수 있을 것으로 여겨지지만, 그 정도에 있어서 미미하기 때문에 전체적인 성

Table 9. Batch test for regeneration of adsorbed metal ions using 1 M NaCl solution in the zeolite ore treated with blending solution of heavy metals

	Effluent composition of heavy metals [mg/L (mM)]					
	Cu	Cr	Zn	Mn	Pb	Ag
Ze001241-1	48.3 (0.76)	11.8 (0.23)	23.5 (0.36)	69.5 (1.27)	9.6 (0.05)	<1.0
Ze001243-2	56.3 (0.89)	20.1 (0.39)	24.6 (0.38)	21.2 (0.39)	15.0 (0.07)	<1.0
Ze001244-2	185 (2.91)	17.7 (0.34)	107.7 (1.65)	17.7 (0.32)	8.0 (0.04)	<1.0
Ze001252	142 (2.23)	27.9 (0.54)	97.4 (1.49)	27.9 (0.51)	5.5 (0.03)	<1.0
Ze001263	81.3 (1.28)	23.3 (0.45)	38.4 (0.59)	23.3 (0.42)	10.9 (0.05)	<1.0
Ze001264-2	71.0 (1.12)	19.1 (0.37)	33.2 (0.51)	19.1 (0.35)	9.6 (0.05)	<1.0
Ze001268	35.9 (0.56)	28.8 (0.55)	27.3 (0.42)	28.8 (0.52)	16.1 (0.08)	<1.0
Ze001242	25.8 (0.41)	14.6 (0.28)	17.4 (0.27)	19.3 (0.35)	1.6 (0.01)	<1.0
Ze0041610	46.4 (0.73)	18.1 (0.35)	24.8 (0.38)	18.1 (0.33)	4.7 (0.02)	<1.0

향에는 별다른 영향을 주지 못하는 것으로 해석된다.

국내산 제올라이트의 중금속 흡착 능력 평가

전술한 바와 같이, 제올라이트의 이온 흡착 성향 및 능력과 관련된 해석상의 어려움은 임의로 실험조건에 해당되는 반응용액에 있는 것이 아니라, 실험 대상인 제올라이트의 결정화학적 다양성에 의거한다. 이 같은 제올라이트의 결정화학적 다양성은 합성 종에 비해 천연 제올라이트에서 더욱 심한 것으로 알려져 있다(Gottardi and Galli, 1984). 천연 제올라이트는 광종의 다양성 외에 홀란다이트-클리놉틸로라이트 계열의 제올라이트에서 볼 수 있듯이 동일 계열의 광종에서도 한정된 범위 내에서 다양한 결정화학적 변화상을 보인다. 게다가 불순광물들과의 물리적 혼합물 상태인 광석으로 산출되고 응용되는 천연 제올라이트의 특성상, 필연적으로 이온 치환 및 흡착 특성을 해석하는데 있어서 그 어려움과 복잡성이 가중될 수밖에 없을 것으로 여겨진다.

국내산 제올라이트의 중금속 흡착 성향은 광종에 따라 다소 차이를 갖지만, 그 흡착 선호도는 $Ag \geq Pb > Cr, Cu \geq Zn > Mn$ 과 같은 일반적 성향에 부합되는 경향을 보인다. 그러나 제올라이트의 중금속 흡착능력 면에서는 광종별로 현격한 차이를 나타낸다. 천연 그대로의 광석 단위로는 클리놉틸로라이트 광석, 특히 구룡포 지역의 광석(Ze001244-2)이 일반적으로 흡착능력이 우수한 것으로 평가된다. 그렇지만 광석의 제올라이트의 함량을 감안하여 광물 단위로 평가하면, 흡착능

력은 페리어라이트>클리놉틸로라이트, (모오테나이트)>홀란다이트의 순서로 정해진다. 모오테나이트는 대개 클리놉틸로라이트 계열의 광석에 부성분으로 수반되어 나타나기 때문에, 이에 대한 중금속 흡착능력을 정확히 평가하기 어려운 상황이다. 그러나 모오테나이트의 CEC 값이 클리놉틸로라이트와 비슷한 수준이고, 모오테나이트를 상대적으로 많이 함유하는 광석들(Ze001264-2, Ze001263)이 중금속 흡착성향에 있어서 다른 클리놉틸로라이트 계열의 광석들과 비교해서 별다른 특징을 보이지 않는다는 점을 고려하면 흡착능력에서 이들은 서로 비슷한 수준을 이룰 것으로 여겨진다. 홀란다이트가 높은 이론적 CEC 값에도 불구하고 흡착능력이 상대적으로 약한 것으로 나타나는 것은 의문이 아닐 수 없다. 아마도 이는 구조상 중합단층의 존재 가능성과 천연상의 주요 양이온인 Ca의 효과인 것으로 유추되지만, 현재로서는 정확히 가늠할 수 없는 상황이다.

주된 실험 대상인 클리놉틸로라이트 계열 광석들의 중금속 흡착능력은 당연히 제올라이트의 함량, 즉 광석의 품위에 의존될 것이다. 그러나 제올라이트 함량(클리놉틸로라이트+모오테나이트)과 중금속 흡착 정도를 대비해 본 결과, 한 개의 시료가 그 일반적 추이에서 크게 벗어난 흡착 양상을 보인다(Fig. 2). 비교적 높은 품위의 제올라이트 함량(83.9 wt%)을 보임에도 불구하고, 이 시료(Ze001243-2)는 예상 수준보다 절반 이하의 가장 낮은 중금속 흡착능력을 나타낸다. 이 시료는 암모늄 이온에 의해 측정된 양이온 치환능력 평가에서도 이와 유사한 양상이 인지되었으나, 중금속 이온 흡착 능력의 경우에는 이 같은 상황

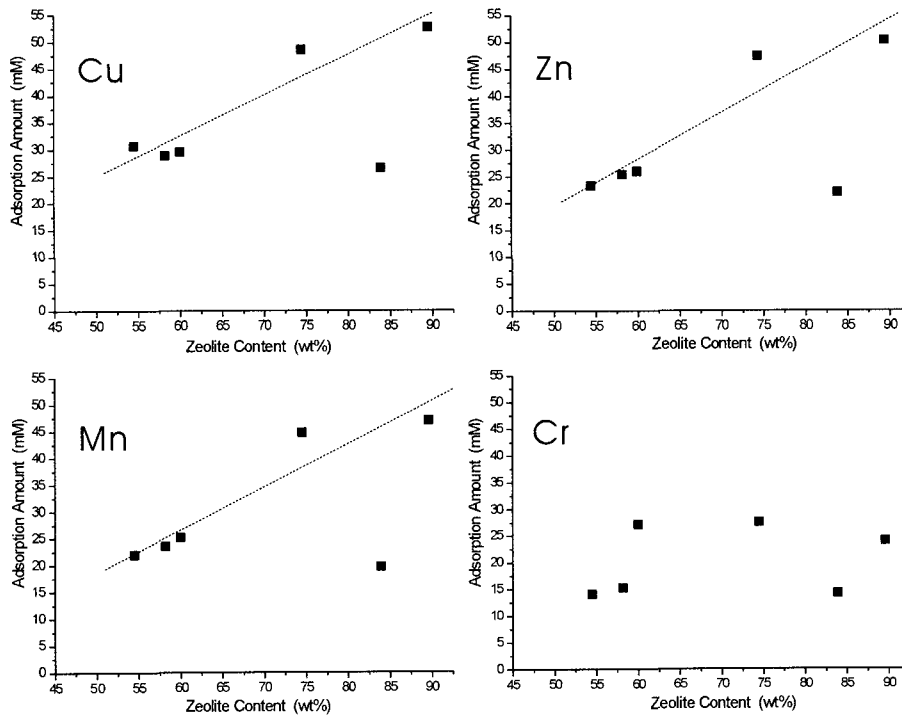


Fig. 2. Plots for correlation of zeolite contents vs. adsorption amounts per each heavy metal ion in the batch test of clinoptilolite ores.

이 더욱 심해지는 것으로 나타난다. 이 같은 현상은 이 시료가 천연적으로 이온교환성이 상대적으로 낮은 K과 Ca이 Na에 비해서 높기 때문으로 생각되지만, 현재로서는 정확히 판단할 수 없는 상황이다.

클리넛틸로라이트 계열의 광석에서 Cr의 흡착 정도는 제올라이트의 함량과 무관한 것으로 나타나는 것이 특징이다(Fig. 2). 이는 전술한 바와 같이 Cr은 광중에 따라서 선호도가 크게 달라지는 경향(특히 홀란다이트에서 높은 흡착성향을 보임)이 있기 때문으로 해석된다.

제올라이트의 암모늄 이온에 대한 CEC 값과 중금속 이온 흡착량을 대비시킨 결과 별다른 경향성을 나타내지 않았다(Fig. 3). 이 같은 결과는 제올라이트의 중금속 흡착반응이 이온교환 방식으로 이루어지는 하지만, 특정 양이온에 대한 선호도가 더 중요하게 작용한다는 사실을 의미하는 것으로 해석된다. 따라서 제올라이트의 암모늄 치환능력에 기준한 CEC 값을 근거로 중금속 흡착 능력을 예단할 수 없다는 사실을 시사한다.

중금속 흡착제로서의 응용방안

A-형 제올라이트같은 합성 제올라이트는 일반적으로 중금속 흡착능력이 천연 제올라이트에 비해서 상대적으로 우수한 것으로 알려져 있다 (Kalló, 2001). 그렇지만 천연 제올라이트의 상대적으로 저렴한(대체로 합성제품의 10~20% 수준) 가격 경쟁력과 보다 환경친화적인 물질적 특성 때문에, 중금속으로 오염된 산업폐수의 정화에는 천연 제올라이트를 사용하는 것이 현실적으로 타당한 방안이 될 것으로 생각된다. 국내에서 천연 제올라이트는 포항-경주 등지의 제 3기층에 3000 여만톤 상당의 광체가 부존되어 있는 것으로 알려져 있고(산업자원부·대한광업진흥공사, 2001), 국내의 수요 규모는 대개 연간 10~15 만 톤으로써 향후 150년 이상 사용할 수 있는 비교적 국내에 풍부한 부존자원이다. 또한 도시국가에 준하는 협소한 국토의 수계를 따라 수많은 공장이 들어서 있어 우리나라는 중금속으로 인한 수질오염을 피할 수 없는 입장이라는 것은 주지의 사실이다. 이 같은 국내의 여건과 배경은 필

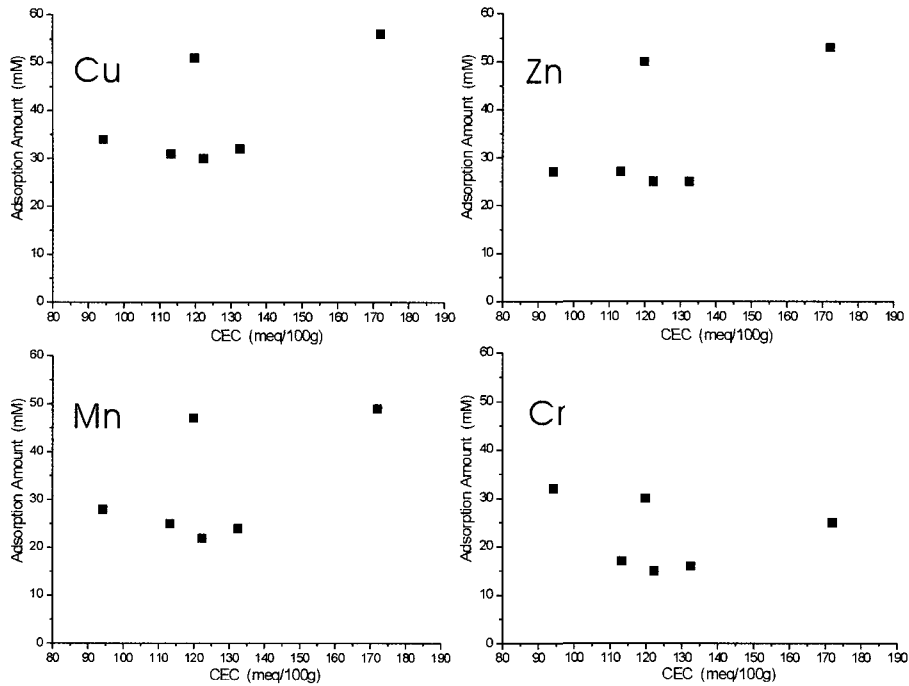


Fig. 3. Plots for correlation of CEC values of zeolite ores vs. adsorption amounts per each heavy metal ion in the batch test of clinoptilolite ores.

연적으로 제올라이트를 응용한 중금속 오염제거 방안을 모색하는데 대한 당위성을 제공할 것으로 여겨진다.

위에서 토의된 바와 같이, 중금속 흡착능력이 있어서 단위 광물상으로는 잘 알려진 클리ноп틸로라이트보다 오히려 페리어라이트가 더 우수한 것으로 나타난다. 그렇지만 유감스럽게도 페리어라이트 계열의 광석들은 대부분 저품위를 이루고 소규모 광체를 이루기 때문에 이를 중금속 제거용으로 사용하는 것은 적절치 못한 것으로 여겨진다. 따라서 우선 국내산 제올라이트의 대부분을 이루는 클리ноп틸로라이트 계열의 광석을 이 목적에 사용하는 것이 합리적인 것으로 판단된다. 각종 산업폐수에서 중금속 제거의 효율성을 기대하기 위해서는 제올라이트의 품위가 대개 70 wt% 이상이고 CEC 수치는 최소한 120 meq/100 g 이상인 품질의 광석을 사용해야 할 것으로 여겨진다. 클리ноп틸로라이트 계열 광석의 중금속 이온 흡착능력은 반드시 이 제올라이트의 함량에만 의존되는 사항이 아니다. 고용체상을 이루는 이 제올라이트의 복잡다단한 결정화학적 특성과 수반광물들의 내용을 파악해서 적용해야 할 것으

로 여겨진다. 함께 흔히 수반되는 모오데나이트와 스펙타이트의 존재는 클리ноп틸로라이트 계열 광석의 중금속 흡착능력은 물론 그 성향도 다소간 변화시킬 수 있다. 클리ноп틸로라이트의 골격 조성과 양이온 조성은 CEC는 물론 중금속 이온들에 대한 흡착능력에 상당한 영향을 미치는 것으로 해석된다. 일반적으로 제올라이트의 중금속 흡착능력은 기본적으로 양이온 교환반응에 규제되지만, 제올라이트의 암모늄 이온에 대한 높은 CEC 값이 반드시 높은 수준의 중금속 이온 흡착능력을 시사하는 것은 아닌 것으로 해석된다(Fig. 3). 따라서 암모늄 이온의 선택적 흡착성향을 기초로 산정된 CEC 값을 기초로 이와는 다른 흡착성향을 보이는 중금속 이온들에 대한 흡착능력을 평가해서는 안될 것으로 여겨진다.

국내산 제올라이트 중에서는 구룡포 부근에 부존되는 광석이 가장 높은 수준의 품위, CEC 및 중금속 이온 흡착능력을 보유한 것으로 평가된다. 국내산 제올라이트의 일반적 중금속 흡착성향은 $Ag \geq Pb > Cr, Cu \geq Zn > Mn$ 의 서열을 이루는 것으로 밝혀졌다. 따라서 이 같은 흡착성향을 고려하여 중금속으로 오염된 산업폐수의 오염 내용

에 따라 적절한 정화공정을 마련해야 할 것이다. 이 연구결과는 0.5~1 mm 정도 입도의 제올라이트를 사용해서 여과 방식으로 처리하면 실제로 적용하는데 기술적인 어려움이 수반되는 벅취 방식 못지않은 흡착효과를 기대할 수 있음을 시사한다.

제올라이트의 중금속 이온 제거용도로의 응용을 가로막고 있는 기술적 장애중의 하나는 중금속 처리 후에 오염된 제올라이트의 처리방식과 관련된 사항이다. 이에 대한 대책으로 염수로 세척하여 재활용하는 방안이 국내외에서 제시된 바 있으나, 이 연구 결과로는 적합한 방안이 아닌 것으로 판명되었다. 즉, 비교적 고농도(1 M)의 NaCl로 제올라이트에 흡착된 중금속 이온의 재용탈 정도를 측정하였지만, 가장 잘 흡착되는 Ag와 Pb는 거의 교환반응되지 않았고 흡착선도도가 상대적으로 낮은 중금속 이온들만 일부(20% 내외) 재용출되는 것으로 밝혀졌다. 따라서 중금속으로 오염된 제올라이트를 염수로 처리하여 재활용하는 방안은 적절치 못한 방안으로 생각된다. Na보다 흡착선도도가 큰 이온, 예를 들면 암모늄 이온 등으로 치환반응시키는 방식도 생각할 수는 있으나, 기술적으로 복잡하고 취급공정의 경제성도 문제가 될 것으로 여겨진다. 이 경우에도 Ag와 Pb같은 중금속 이온들은 암모늄 이온보다 흡착선도도가 높거나 비슷한 수준이기 때문에 완전한 용탈을 기대할 수 없을 것이다. 오히려 이 오염된 제올라이트를 재활용하려고 하지 말고, 가열처리하여 유리화시켜 안정적으로 처분하는 방식이 보다 효과적일 것으로 여겨진다.

결론

국내의 제 3기층에서 산출되는 주요 제올라이트 광석을 대상으로 이들의 중금속 흡착 성향 및 능력을 광물특성, 이온교환 반응 및 흡착실험을 통해서 평가해 본 결과, 결론적으로 다음과 같은 사항들을 도출할 수 있었다.

1) 국내산 제올라이트 광석의 중금속 흡착 반응은 기본적으로 양이온 교환방식에 의존된다. 그렇지만 높은 CEC 능력이 보다 많은 중금속 흡착능력을 의미하는 것은 아닌 것으로 나타난다. 중금속 이온과 Na^+ 과의 교환반응은 전형적인 비가역적 반응 형식으로 이루어진다. 제올라이트 광석의 중금속 흡착성향은 광종별로 다소 차이를

보이지만, 흡착선도도에 있어서 $Ag \geq Pb > Cr, Cu \geq Zn > Mn$ 와 같은 흡착 서열을 이루는 것으로 밝혀졌다. 홀란다이트는 Cr을 보다 더 선호하는 성향을 보이는 반면에, 그 정도의 차이는 크지는 않지만 클리놉틸로라이트는 Cu를 더 선호하는 경향이 뚜렷하다. 제올라이트에 대해 광종에 관계없이 Ag와 Pb는 상대적으로 월등한 흡착선도도를 나타낸다. 특히 Ag는 Na에 의한 재용출 과정에서 전혀 유리되지 않을 정도로 제올라이트에 대한 높은 흡착성향을 보인다. 흡착성향에 있어서 불순광물 성분들은 별다른 영향을 미치지 못하는 것으로 평가된다.

2) 국내산 제올라이트 광석의 중금속 흡착능력은 광종별로 현격한 차이를 나타낸다. 이들의 중금속 흡착능력을 광물 단위로 평가하면, 페리어라이트>클리놉틸로라이트>홀란다이트의 순서로 정해진다. 모오데나이트는 CEC 성향으로 보아 클리놉틸로라이트와 비슷한 수준인 것으로 해석된다. 일반적으로 제올라이트의 중금속 흡착능력은 기본적으로 양이온 교환반응에 규제되지만, 제올라이트의 암모늄 이온에 대한 높은 CEC 값이 반드시 높은 수준의 중금속 이온 흡착능력을 시사하는 것은 아닌 것으로 해석된다. 제올라이트 광석들의 중금속 흡착능력은 대개 제올라이트의 함량, 즉 광석의 품위에 의존되는 경향을 보이지만, 경우에 따라 그 일반적 추이에서 크게 벗어난 흡착 양상을 보이기도 한다. 이는 제올라이트의 중합단층의 존재와 같은 구조적 결합이나 교환성 양이온의 특별한 조성(특히 흡착선도도가 높은 K의 함유도) 등에 의한 효과로 추정된다.

3) 국내산 제올라이트를 중금속 흡착에 의한 제거 용도로 응용하는 데에는 부존자원의 활용성, 경제성 및 효율성을 고려하여 클리놉틸로라이트 계열의 광석을 사용하는 것이 합리적일 것으로 판단된다. 각종 산업폐수에서 중금속 제거의 효율성을 기대하기 위해서는 제올라이트의 품위가 대개 70 wt% 이상이고 CEC 수치는 최소한 120 meq/100 g 이상인 품질의 광석을 사용해야 할 것으로 여겨진다. 국내산 제올라이트의 일반적 중금속 흡착성향($Ag \geq Pb > Cr, Cu \geq Zn > Mn$) 고려하여 중금속으로 오염된 산업폐수의 오염 내용에 따라 적절한 정화공정을 마련해야 할 것이다. 이 같은 수질정화 공정에서는 0.5~1 mm 정도 모래 입도의 제올라이트를 사용해서 여과 방식으로 처리하면 효율적일 것으로 사료된다. 오염된

제올라이트를 염수로 세척하여 재활용하는 것은 적합한 처리방안이 아닌 것으로 여겨진다. 이 같은 방식으로는 흡착선도도가 높은 Ag와 Pb는 거의 교환반응되지 않았고 흡착선도도가 상대적으로 낮은 중금속 이온들만 일부(20% 내외) 재용출되는 것으로 밝혀졌다. 오염된 제올라이트를 가열처리 및 유리화시켜 안정적으로 처분하는 방식이 보다 효과적일 것으로 여겨진다.

사 사

이 연구는 에너지관리공단의 '학술기초연구' 사업(과제번호: 2001-R-NM03-P-01)에 의한 지원으로 수행되었다. 이 연구에는 강원대학교 부설 '산업광물은행'에 수장된 표품들과 분석 자료들이 이용되었음을 밝히고자 한다. 이 연구에 필요한 화학분석(EPMA 및 XRF)을 도와주거나 대행해준 기초과학지원연구원의 이석훈 박사와 부경대학교 공동실험실습관 관계자에게 감사한다. 또한 이 논문 수행과정에서 관련실험과 자료정리를 도와준 이미선 양을 비롯한 강원대학교 광물연구실 학생들에게도 사의를 표하고자 한다.

참 고 문 헌

노진환 (2003) 천연 제올라이트의 수환경 개선용 기능성 소재로의 활용에 관한 연구 (I): 국내산 제올라이트의 양이온 교환 특성. 한국광물학회지, 16, 135-149.

산업자원부·대한광업진흥공사 (2001) 광물자원 매장량 현황. 대한광업진흥공사, 440 p.

Ames, L.L. (1960) The cation sieve properties of clinoptilolite. *American Mineralogist*, 45, 689-700.

Ames, L.L. (1961) Cation sieve properties of the open

zeolites chabazite, mordenite, erionite and clinoptilolite. *American Mineralogist*, 46, 1120-1131.

Barrer, R.M. (1978) Cation-exchange equilibria in zeolite and feldspathoids. In: L.B. Sand and F.A. Mumpton (eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. Pergamon Press, New York, 385-395.

Bremner, P.R. and Schultze, I.E. (1995) Ability of clinoptilolite-rich tuffs to remove metal cations commonly found in acidic drainage. In: D.W. Ming and F.A. Mumpton (eds.), *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use*. International Committee Natural Zeolites, Brockport, New York, 397-403.

Colella, C. (1996) Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineralium Deposita*, 31, 554-562.

Gottardi and Galli (1985) *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 409 p.

Kalló, D. (2001) Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In: D.L. Bish and D.W. Ming (eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 519-550.

Pabalan, R.T. and Bertetti, F.P. (2001) Cation-exchange properties of natural zeolites. In: D.L. Bish and D.W. Ming (eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 453-518.

Semmens, M.J. and Martin, W.P. (1988) The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal removal. *Water Res.*, 22, 537-542.

Semmens, M.J. and Seyfarth, M. (1978) The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals. In: L.B. Sand and F.A. Mumpton (eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. Pergamon Press, New York, 517-526.

2003년 4월 20일 원고접수, 2003년 9월 8일 게재승인.