

제올라이트광물을 이용한 폐수중의 중금속제거

임제석 · 임 평*†

인하대학교 공과대학 화학공학과
*배재대학교 공과대학 신소재공학부

Removal of Heavy Metal Ions in Wastewater Using Zeolite Minerals

Chai Suk Yim and Going Yim*†

Dept. of Chem. Eng., Col. of Eng., Inha University, 253 Yonghyun-4-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
*Div. of Adv. Mat'ls Eng., Col. of Eng., Paichai University, 439-6 Doma-2-dong, Seo-gu, Daejeon 302-735, Korea

(2003년 12월 23일 받음, 2004년 3월 16일 최종수정본 받음)

Abstract All the applications of natural zeolites make use of one or more of their physical and chemical properties: adsorption, ion-exchange and related molecular sieve properties, dehydration and rehydration, and siliceous composition. Accordingly, the applications of zeolite have been carried out in the various aspects because of its large cation exchange capacity and adsorption properties. In this paper, the adsorption effect of heavy metal ions in wastewater on zeolite mineral by batch adsorption process is studied. The amounts of adsorbed ions were variable by original pH and ionic concentration, especially original pH of solution had an important effect on the adsorption. In case of low pH solution, e.g. below 3.0, clinoptilolite adsorbed Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} , but mordenite almost did not adsorb except Pb^{2+} . Under the same conditions, these ions were more adsorbed on clinoptilolite than on mordenite mineral. The velocity of adsorption was relatively fast and it was confirmed by shaking test that the equilibrium of adsorption could be attained in about one hour. The species of exchangeable cation of zeolite had an effect on its removing ability and zeolite of the sodium-exchanged type was the best.

Key words Natural zeolites, Adsorption, Heavy metal ion, Wastewater, Cation exchange capacity

1. 서 론

천연산 제올라이트광물은 현재 약 39여 종에 달하고 합성의 것은 약 150여 종이 알려져 있다. 제올라이트의 화학조성은 알칼리금속과 알칼리토류금속을 함유한 알루미늄규산염으로서 특이한 결정구조와 물리·화학적 특성을 가지고 있어 흡착제를 비롯하여 분리제, 이온교환체, 촉매, 폐수처리제, 경수연화제, 건조제, 약취제거제, 유지탈색제 및 입상비료의 고결방지제 등 여러 분야에 공업적으로 광범위하게 이용되고 있다.¹⁻⁵⁾

천연산 광물은 구조의 불완전성과 불순물 등으로 순도가 낮아 원광을 직접 이용하는 데는 한계가 있으나 광물학적, 결정학적 특성과 화학적 표면활성으로 인하여 산업용 소재로서의 이용가치가 대단히 높아 용도에 따라서는 화학적 처리에 의해서 고순도의 제올라이트를 합성하여 석유정제 및 기체의 흡착분리제 등 공업화학분야에 널리 응용되고 있다.^{1,2)}

오늘날 산업화의 발전으로 공업용수의 양적 증대와 함께 공장폐수로 인한 수질오염이 심화되고 공업화에 따른 중금속폐기물 등으로 인하여 환경오염의 피해가 날로 증

가되고 있는 추세이며, 특히 다양한 산업폐기물인 카드뮴을 비롯하여 아연, 납, 니켈, 크롬, 구리 및 수은 등 유독성 물질에 의한 오염이 주종을 이루고 있고 이로 인해 날로 증가해 가는 중금속오염의 범위는 하천, 호수, 해양, 토양 등 생태계뿐만 아니라 식품 등에까지도 다양하게 퍼져있다.

이와 같이 오염된 각종 폐수의 처리방법에는 침전, 농축, 여과 및 흡착공정 등을 이용한 물리적 처리와 산·알칼리 등 약품에 의한 화학적 처리 및 미생물을 이용한 생물학적 처리 등이 있으며, 특히 폐수 중의 유해중금속이온을 제거하는 방법에는 중화 및 응결침강법, 황화침전법, 이온부선법, 흡착법 및 이온교환수지법 등이 있다.^{1,2,5-10)}

이러한 폐수처리공정에는 주로 활성탄을 비롯하여 실리카겔, 활성알루미나 및 이온교환수지 등이 이용되고 있으나 이들은 대체로 고가이고 침전제에 따라 여러 가용성 착이온을 형성하기도 하여 제거하기가 매우 어렵다. 그러나 이와 같은 폐수를 처리하는 흡착제거방법에는 여러 영향 중 폐수의 수소이온농도, 흡착제의 세공분포, 흡착온도, 비표면적 및 교환성 양이온종 등이 작용하는 것으로 알려져 있으므로¹⁰⁻¹⁷⁾ 이에 대한 방안으로 가격이 저렴하고 흡착특성이 매우 우수하다고 알려진 국내산 천연

†E-Mail : gyim@pcu.ac.kr

제올라이트를 이용함으로써 이에 대한 좋은 효과가 있을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 3차원적 망상구조의 결정격자를 지닌 규산염광물로서 구조내에 결합된 양이온의 종류에 따라 독특한 세공구조를 가지고 있어 물리적 흡착성과 화학적 양이온 교환작용의 특성을 가진 제올라이트를 이용해서 폐수 중의 중금속이온처리에 대한 흡착특성을 규명함으로써 특히 새로운 소재개발의 일환책으로 국내부존 자원인 비석광물의 활용가능성을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 재 료

경북 영일, 월성지역과 구룡포 일대에 널리 분포되어 있는 비석질 응회암층 상부에 나타난 양질의 비석광물을 채취하여 자기 불밀로 미분쇄한 후 선별하여 표준체로 150 mesh가 되도록 입도조정된 것을 통풍시켜 건조한 분말재료를 시료로 사용하였다.

재료의 화학조성분석은 표준실험법 및 원자흡수흡광법으로, 광물관정은 X-선회절분말법으로 확인하였고, 염기 교환용량은 Schölenberger법에 준하는 방법으로 측정하였다.¹⁸⁾

또 중금속용액은 Cu, Cd, Pb 및 Zn의 질산염 및 염화물을 물에 용해시켜 금속이온으로 하여 각각 1 g/l 정도 함유하는 용액을 제조하고, 이를 소정의 양으로 적당히 희석하여 실험에 사용하였다. 또한 시약은 전부 특급품(Kanto Co.)을 사용하였고 이들에 대한 각 화합물의 용액조제는 표준시험법¹⁹⁾을 참고하였다.

2.2. 실험 방법

Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 이온 등의 중금속용액으로부터 이온농도측정에 대하여 1단계로 회분식 공정시험법(batch test system)으로 실행하였다. 이때 중금속용액은 20~30 ml로 하고 이것의 pH조정은 HCl, H_2SO_4 , HNO_3 및 NaOH 용액을 사용하였다. 그리고 중금속용액에 시료 20~50 mg을 혼합하여 용량 40ml의 마개 달린 원심관에 넣어 1~3시간동안 실온에서 진탕시킨 다음, 약 5분간 원심분리(2500 rpm)하여 상등액 중의 이온농도를 측정하였다.

입도조정된 분말시료에 대한 X-선회절분석은 XRD (Geigerflex D/MAX IIIA, Rigaku Co.)를 이용하여 target $\text{CuK}\alpha$ 선(Ni-filter), voltage current 30 kV-20 mA, slit 1° -0.3 mm- 1° , scanning speed $2^\circ/\text{min}$, 2θ (radiation)

3~45° 범위의 조건하에서 측정하여 X-선회절도형으로부터 조성광물을 확인하였고. 또한 열분석에 관해서는 TG-DTA(PTC-10A, Rigaku Co.)로 기준물질은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 공기분위기에서 가열속도 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 실온에서 1000°C 까지 승온시켜 행하였다.

그리고 농도측정은 AAS(Hitachi 170-30)로, pH 측정은 Fisher 230 pH meter로 행하였고 시료의 진탕은 Shaker (SH-SV type Kukje Sci. Ins. Co.)를 이용하였으며, 흡착량의 측정은 흡착전후의 농도차에 따라 다음 식을 이용하여 산출하였다.

$$Q = V(C_i - C_e)/S \quad (1)$$

또 양이온 교환용량(cation exchange capacity, CEC)의 측정조작은 시료를 12~48 mesh로 입도 조정하여 water screening에 의해 48 mesh 이하의 것을 제거하고 110°C 로 건조시켰다. 이것을 포화염화암모늄용액 속에 넣어 테시케이터에 보관하고, 온도 20°C , 상대습도 79%에서 방치하여 일정한 수분을 유지하도록 하였다.

시료를 정확히 0.50 g 평량하여 삼각홀라스크에 넣고 1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 용액(pH=7.0)을 100 ml 첨가하여 일정시간 침적시킨 후, 시료의 손실을 막기 위해 상등액을 제거한 다음에 시료를 50 ml의 80% CH_3OH (pH=7.0)로 5회 정도로 세정한 다음 과포집한 것을 작은 Kjeldahl 홀라스크에 넣고 10% KCl 용액(pH=7.0)을 100 ml 가하였다. 이것을 일정시간동안 침적시킨 다음, 수증기증류법으로 암모늄이온량을 측정하여 CEC를 구하였는데 교환능을 정확히 유지하기 위하여 석영사를 사용해서 blank test를 행하여 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 재료의 분석결과

1) 재료의 화학조성 및 광물학적 특성

천연 제올라이트 시료에 대한 화학조성과 광물학적 특성을 Table 1과 2에 각각 나타내었다.

Table 1, 2에서 clinoptilolite(이하 S₁이라 표기함)와 mordenite(이하 S₂라 표기함) 두 시료는 똑같이 SiO_2 , Al_2O_3 를 주성분으로 한 대체로 고실리카형 제올라이트라 판단되고, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 8.7~9.3인 aluminosilicate 광물로서 탈착이 자유로운 수분을 함유하고 있음을 알 수 있었다. 또한 제올라이트의 추정 함유율은 양이온 교환량의 비교로부터 구한 값으로서, S₁은 $\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_4[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}]_6 \cdot$

Table 1. Chemical compositions of natural zeolites

Samples	Compositions, wt.%											Total
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	MgO	MnO	TiO_2	P_2O_5	H_2O	
Zeolite Clinoptilolite	67.15	13.25	0.32	1.76	2.30	3.15	1.15	0.06	0.06	0.03	10.64	99.87
Minerals* Mordenite	69.53	12.79	0.21	2.23	1.18	2.13	0.94	0.07	0.05	tr	11.82	100.95

Table 2. Mineralogical characteristics of natural zeolites

Samples	Main constant	Assoc. mineral**	CEC · NH ₄ ⁺ meq/100 g zeolite***	Zeolite cont. %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio	pH	Habit	Color
Zeolite Minerals*	Clinoptilolite	Q,F	134	57	8.6	7.8	tabular	milk-white
	Mordenite	Q,F,Mo	146	63	9.3	8.4	fibrous	light green

*Founded in the tertiary tuffaceous rocks in Yeongil, Wolsung areas and the others in Kyungbuk

**Q: Quartz, F: Feldspar, Mo: Montmorillonite

***Cation exchange capacity of ammonium ion milliequivalent per 100 gram of air-dry zeolite

24H₂O, S₂는 Ca(Na,K)₂[AlSi₅O₁₂]₂ · 7H₂O라는 화학식으로 알려져 있으며²⁰⁾, 이들 식 중 Na, K, Ca이 이미 교환성이온이라고 가정하여 100 g 시료 당 교환용량을 계산한 값으로부터 전자는 63%, 후자는 57%의 함유율을 얻었다.

2) X-선회절분석결과

천연 제올라이트 시료 S₁과 S₂에 대한 X-선회절도형은 Fig. 1과 같다.

두 시료 S₁과 S₂의 광물조성을 X-선회절법으로 검토한 결과, 여러 종류의 공존광물을 수반하고 있으며 순수한 단일광으로 존재하지 않고 혼합광물로서 고실리카형 제올라이트이다. 시료 중 하나는 주요 구성광물로 S₁이고^{1,2,21,22)} 이것은 극소량의 quartz와 feldspar가 함께 수반되고 있으며, 또 다른 시료의 주성분은 S₂^{1,2,23,24)}로서 부수광물로는 quartz, feldspar 및 montmorillonite가 극소량 혼재하고 있었다.

3) 열분석결과

두 시료간의 광물조성차이를 확인하기 위해서 X-선회절측정을 행한 시료에 대해서 시차열과 중량변화곡선을 Fig. 2에 표시하였다.

두 시료의 열중량분석결과 상온에서부터 550°C 부근까지 탈수에 의해 대략 10~12%의 중량감소를 보여주고 있으며, 이는 결정구조가 변화하지 않은 탈착이 자유로운 제올라이트수(zeolite water)에 의한 것으로서 모두 유사하게 25~350°C 범위에서 예민한 1차 흡열피크가, 410~550°C범위에서는 약한 2차 흡열피크가 각각 나타나고 있다. 이것은 탈수현상에 의해 수분이 피크에 의존하고 있는 것으로 판단된다. 특히 500°C전후에서의 2차 흡열피크는 비석질 응회암층에 산재되어 있는 제올라이트광물의 조성에 의해 나타나는 OH기와 같은 소위 구조수에 의한 특유한 흡열반응 때문이라고 생각된다. 이와 같은 거동은 제올라이트광물의 산지와 광물학적 특성이 다른 공존광물 등의 변태에 따라 피크가 달라지는 경우라 추정된다.¹¹⁾ 특히 25~350°C와 100~300°C범위에서 나타나는 흡열피크는 S₁과 S₂인 광물에서 보이는 고유한 특성피크로 알려져 있다.^{11,20,22,25,26)}

3.2. 회분식 흡착공정시험결과

1) 진탕시간에 따른 흡착속도

제올라이트에 중금속이온을 흡착시킬 때 진탕(교반접촉)시간과의 관계를 조사하기 위해서 먼저 CdCl₂ 용액

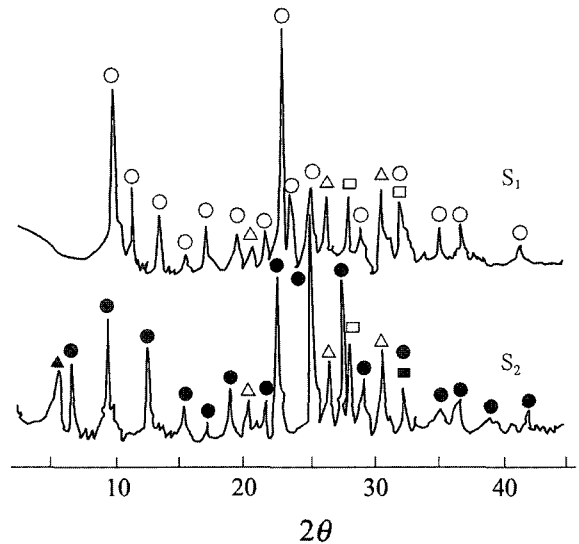


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for natural zeolites. ○: clinoptilolite, ●: mordenite, △; quartz, □: feldspar, ▲: montmorillonite

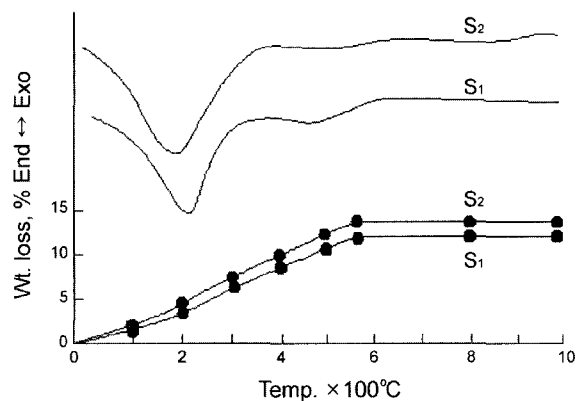


Fig. 2. TG and DTA curves of natural zeolites. S₁: clinoptilolite-28.4 mg, S₂: mordenite-31.7 mg Reference: α-alumina, Rate of heating: 20°C/min

을 사용하여 Cd²⁺이온의 농도 22.4 mg/l로 하고, pH가 5.5인 염산산성용액 20 ml씩을 원심관에 취하고 시료 50 mg을 첨가하여 30°C에서 소정시간동안 진탕시킨 다음, 약 5분간 원심분리(rpm 2500)를 행하고 상등액의 농도변화로부터 제거율을 구하여 진탕시간에 따른 흡착속도를 Fig. 3에 도시하였다.

두 제올라이트는 거의 똑같이 진탕시간이 약 30분에

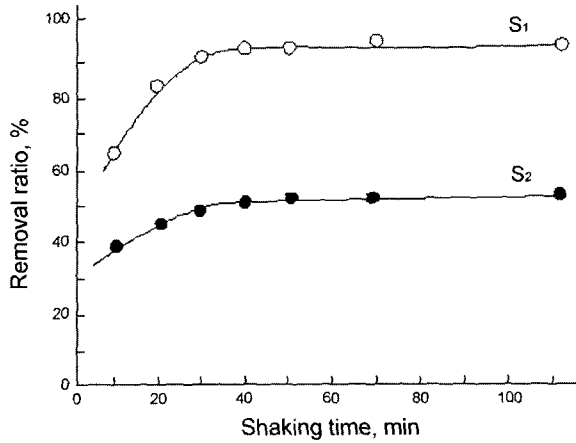


Fig. 3. Adsorption rate of cadmium ion on zeolites. S₁: clinoptilolite, S₂: mordenite

이르러서 대체로 평형흡착량에 도달하는데 시료의 흡착에 미치는 진탕시간의 영향을 고려해보면 진탕시간의 경과로 인하여 흡착은 약간 커지나 일정한 시간에 도달하면 흡착평형이 빠르게 일어나므로 즉, 이온교환반응에 의한 흡착일수록 흡착평형에 도달하는 시간이 짧고 비이온교환일수록 시간이 오래 걸리기 때문에 시간에 따라 흡착이 계속 증가하지는 않는다. 진탕시간이 약 30분을 경과하면 S₁은 제거율이 대략 90% 정도이고 S₂에 의한 제거율은 대략 50%에 이르지만 두 시료의 종류의 차이에 따른 흡착속도의 차는 알 수 없다. 다만 이 결과로부터 속도론적인 해석이 곤란하므로 회분조 해석방법인 확산이론²⁷⁾을 적용하여 제올라이트 입자내로 확산하는 정도를 고찰해 보면 일반적으로 흡착과정은 유체측 경막확산과 입자내 세공확산 및 흡착반응 등 3가지로 생각할 수 있는데, 이 중 흡착반응은 매우 신속히 진행되므로 세공확산과 유체측 경막확산이 흡착속도를 지배하게 될 것이며 충분한 교반접촉을 행한다면 세공확산이 율속단계가 된다고 본다.²⁸⁻³⁰⁾ 이에 관한 물질수지의 고찰은 다음 보고에 언급하고자 한다.

2) 초기 pH에 따른 제거효과

각 중금속이온으로서 농도 10 mg/l의 용액 20 ml에 각각 시료 27 mg을 첨가하여 실온에서 처리하였을 때 용액의 초기 pH가 변화함에 따라 중금속이온의 제거율에 미치는 영향을 Fig. 4, 5에 각각 도시하였다.

Fig. 4와 5에서의 두 시료는 초기 pH가 커짐에 따라 제거율은 증가하지만 pH가 4.0 이상부터는 각 이온에 대한 제거율이 약간 증가하는 것에 지나지 않는다. 또한 전체적으로 비교해보면 pH가 대략 2.5~5.0의 전 범위에서는 S₁의 쪽이 S₂의 것보다 대체로 제거효과가 좋으며 pH 4.0에서 S₁은 Pb²⁺이온의 흡착이 거의 완결되었고 S₂의 경우는 95%에 다다랐다.

따라서 S₁은 pH 3.0 이상에서 Pb²⁺이온은 대체로 100% 정도 제거가 가능하고 다른 중금속이온들에 대해서도 10~60% 정도의 제거율이 보이지만 S₂의 경우 pH가 3.0 이하에서 Pb²⁺이온을 제외한 다른 이온들은 거

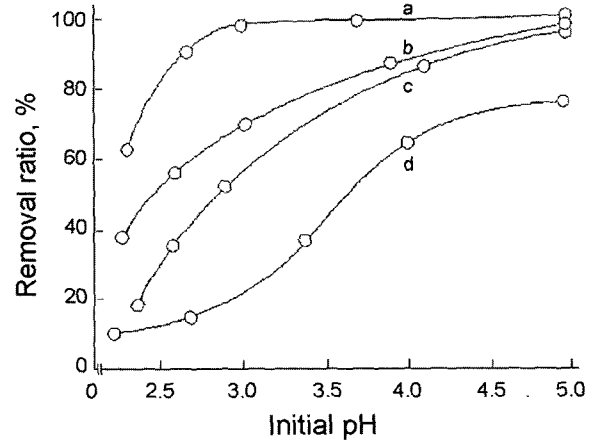


Fig. 4. Effect of initial pH on removal ratio of several heavy metal ions from clinoptilolite. a: Pb(NO₃)₂ b: CdCl₂ c: CuCl₂ d: Zn(NO₃)₂

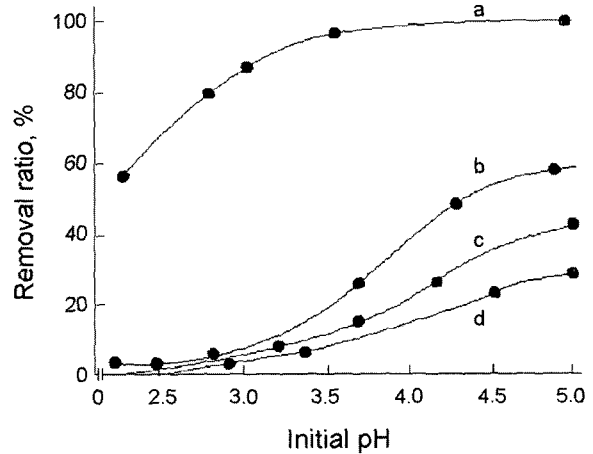


Fig. 5. Effect of initial pH on removal ratio of several heavy metal ions from mordenite. a: Pb(NO₃)₂ b: CdCl₂ c: CuCl₂ d: Zn(NO₃)₂

의 흡착되지 않는다. 이와 같이 제거율이 매우 낮은 이유는 용액 중의 수소이온이 금속이온과 같이 제올라이트에 흡착되기 때문에 pH의 농도가 산성으로 갈수록 수소이온농도가 커져서 금속이온의 흡착을 방해 내지는 억제하기 때문이라 판단된다.

한편 피흡착금속이온의 종류별로 흡착능의 세기를 보면 두 시료 똑같이 중금속이온의 흡착선택도는 Pb²⁺이온이 훨씬 높고 다음으로 Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺이온의 순으로 낮아지고 있으며,^{31,32)} 또 이들의 수화이온반경이 작아지게 되는 이온만큼 흡착량이 커졌다.^{31,33-36)} 즉, Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺이온의 순으로 수화이온반경이 크기 때문에 이온반경이 클수록 3차원적 framework 구조내로 들어가지 못하고 그 주위에서만 이온교환이 일어나므로 제거효과가 낮아지고 수화이온반경이 작을수록 흡착선택도가 높아지는 것으로 생각된다.

3) 초기 pH와 평형 pH와의 상호관계

중류수 40 ml를 HCl-NaOH용액에서 소정의 pH로 조

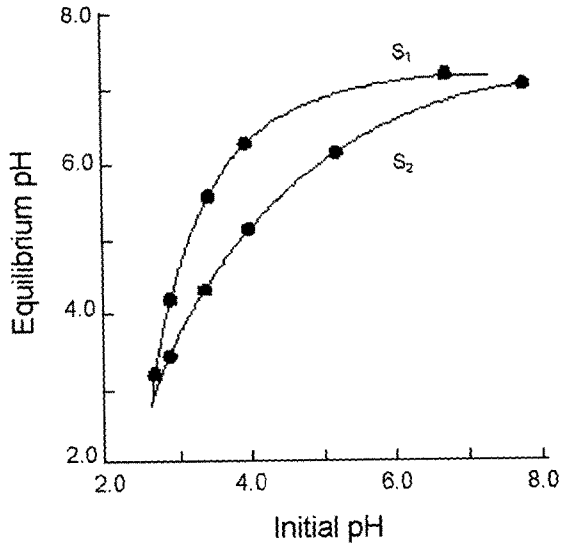


Fig. 6. Relationship between initial pH and equilibrium pH. S₁: Clinoptilolite S₂: Mordenite

절한 다음, 각각 시료 80mg을 첨가하여 약 20시간동안 진탕(rpm2500)시켜 0.2% 시료현탁액의 초기 pH와 평형 pH와의 관계를 Fig. 6에 도시하였다.

두 시료 똑같이 초기 pH가 대략 3.0 이하에서는 평형 pH와 거의 동일한 값을 나타내고 있으며, 초기 pH가 3.0~7.0 범위에서의 경우, 시료에 의한 수소이온(H⁺)의 흡착 때문에 평형 pH는 상승한다. 또 수소이온에 대해서도 S₁의 것이 흡착능은 크고 평형 pH는 S₂의 것보다 높음을 알 수 있다.

4) 시료 중의 양이온교환성에 의한 제거효과

두 시료의 양이온 교환량은 S₂가 146 meq로서 S₁의 134 meq 값보다 높음에도 불구하고 Fig. 4와 5로부터 알 수 있듯이 제거율은 S₂가 S₁에 비해 상당히 낮다. 이것은 각 시료 중에 함유된 교환성 양이온의 조성차나 광물의 성상에 따른 차이라고 추정되며, 주로 제올라이트에 함유되어 있는 Na, K 등의 알칼리금속 및 Ca, Mg 등의 알칼리토류금속에 따라 양이온과의 교환반응을 일으켜 중금속이온이 흡착 제거되는 것으로 생각된다.

그러므로 시료 중 교환성 양이온의 조성을 알아보기 위하여 양이온 교환량의 측정에 사용한 1N CH₃COONH₄ 침출액 중에 용리된 Na⁺, K⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺이온의 양을 측정하여 구한 결과,¹⁸⁾ S₁에서는 이온교환에 관여하는 양이온의 약 57~90% 정도가 Na⁺과 K⁺이온인 것에 대해서 S₂의 경우는 50~57% 정도가 Ca²⁺이온으로써 이것은 용리된 Mg²⁺이온이 극소량이고 Ca²⁺과 Mg²⁺이온의 합이 약 90% 이상이 Ca²⁺이온이었다.

따라서 일차적으로 S₂ 중의 Ca²⁺이온을 미리 Na⁺이온 또는 K⁺이온으로 치환한 경우에 S₁과 같이 높은 제거효과가 있는가를 조사하였다.

두 시료를 각각 10배양의 1N NaCl, KCl 및 CaCl₂용액 중에 약 24시간 침적시켜 교환처리를 행하여 Na-type, K-type 및 Ca-type의 이온형으로 제조한 각각의 시료를

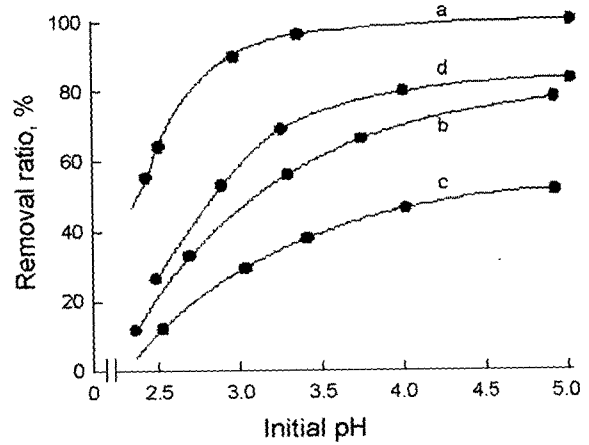


Fig. 7. Relationship between removal ratio and cation type of clinoptilolite. a: Sodium type, b: Potassium type, c: Calcium type, d: Untreated

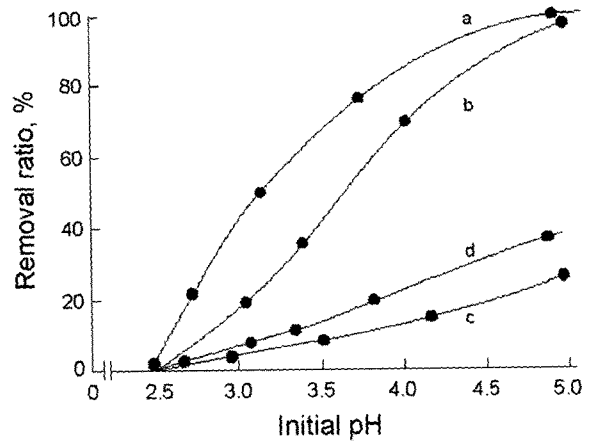


Fig. 8. Relationship between removal ratio and cation type of mordenite. a: Sodium type, b: Potassium type, c: Calcium type, d: Untreated

사용해서 10 mg/l의 Cd²⁺이온을 포함한 황산산성용액 중으로부터 Cd²⁺이온의 제거효과에 대하여 조사하였다. 이때 시료를 20 mg/20 ml로 하여 진탕시간 3시간 동안의 조건하에서 실행한 결과를 Fig. 7과 8에 각각 도시하였다.

Fig. 7과 8에서 교환처리하지 않은 미처리 두 시료에 대한 중금속이온의 제거율은 S₁의 경우에는 Na-type과 K-type의 중간정도의 제거효과를 나타내는데 대해서 S₂의 경우는 Na-type과 K-type보다 제거율이 상당히 낮은 Ca-type에 가까운 제거효과를 보였다.

또한 Na-type으로 치환된 두 시료 S₁과 S₂는 각각 pH가 3.0과 4.5에서부터 제거율이 거의 모두 95% 이상의 값을 보이고 있어 상당한 흡착효과를 나타낸다. 중금속이온의 제거효과는 두 시료 모두 똑같이 Na-type이 가장 우수하고 그 다음은 K-type, Ca-type의 순으로 낮아지며 교환성 양이온의 조성차이로 인한 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 또 이들의 흡착제거효과에 대한 서열은 피흡착이온이 Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺이온의 경우도 같았다.

이상의 고찰로부터 천연 제올라이트를 이용한 폐수 중

중금속이온의 흡착에 있어서 상당한 제거효과가 있음을 알 수 있었다. 따라서 국내산 제올라이트의 자원활용가능성은 상당히 양호하다고 판단되었으므로 이를 토대로 하여 차후 컬럼유통시험법에 의한 흡착공정과 재료에 대한 화학적 처리조건 및 흡착조건에 따른 제거효과, 그리고 흡착된 중금속이온의 회수와 재생효과에 대해서는 다음에 검토하고자 한다.

4. 결 론

천연 제올라이트광물의 활용가능성을 규명하고자 환경공학측면에서 이를 출발재료로 이용하여 폐수 중의 중금속이온(Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 및 Pb^{2+})을 제거하기 위한 회분식 흡착공정을 행한 결과, 중금속이온의 흡착량은 pH와 이온농도에 따라 변화하며, 특히 용액 중의 초기 pH가 흡착에 중요한 효과를 미친다. pH가 3.0 이하의 낮은 경우에 있어서 clinoptilolite는 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 등을 잘 흡착하지만 mordenite의 경우는 Pb^{2+} 을 제외하고 거의 흡착이 일어나지 않았다. 같은 조건하에서 이들 이온에 대한 제거효과는 mordenite의 것보다 clinoptilolite의 것이 좋았다. 또 흡착속도는 비교적 빠르고 흡착평형은 대략 한시간 내에 도달된다는 것이 진탕시험에 의해서 확인되었다. 또한 시료 중의 교환성 양이온조성은 중금속이온의 제거효과에 큰 영향을 미치고 화학처리한 Na형 제올라이트가 제거율이 가장 높았다.

감사의 글

본 논문은 2002년도 배재대학교 학술연구비의 지원에 의하여 수행되었습니다.

사용기호

- Q : amount adsorbed in equilibrium, $\text{mg M}^{2+}\text{g}^{-1} \cdot 10^{-2}$
adsorbent(M: heavy metal)
V : volume of solution containing heavy metal ions,
ml
 C_e : equilibrium concentration, mg l^{-1}
 C_i : initial concentration, mg l^{-1}
S : amount of added adsorbent, mg

참 고 문 헌

1. D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, Inc., New York, 740 (1974).
2. F. A. Mumpton, Natural Zeolite Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, New York, 3 (1978).
3. E. M. Flanigen and F. A. Mumpton, Rev. Mineral., **4**, 165 (1981).
4. F. A. Mumpton, Rev. Mineral., **4**, 177 (1981).
5. A. L. Cherry and R. C. Schuessler, Water & Wastes Eng., **8**, 32 (1971).
6. J. M. Cohen, J. Water Poll. Control Fed., **43**, 1092 (1971).
7. E. F. Barth, J. Water Poll. Control Fed., **43**, 2189 (1971).
8. C. C. Peacock, Chem. Eng.(G.B.), **243**, 369 (1970).
9. J. M. Cohen, J. Water Poll. Control Fed., **44**, 915 (1972).
10. Y. Murakami, M. Niwa, S. Kato and T. Hattori, Proc. 7th Int. Zeolite Conf., Tokyo, Aug., 17 (1981).
11. T. Negishi, J. Jap. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., **67**, 29 (1972).
12. W. Rieman and H. F. Walton, Ion Exchange in Analytical Chemistry, Pergamon Press, New York (1970).
13. E. D. Schreeder, Water and Wastewater Treatment, McGraw-Hill Co., New York, 72 (1977).
14. I. M. Abrams, Chem. Eng. Prog., Symp. Ser., **65**, 106 (1969).
15. L. K. P. Wang, R. P. Leonard, D. W. Goupil and M.-N. S. Wang, 27th Annual Purdue Ind. Waste Conf., May (1972).
16. P. B. DeJohn, 29th Annual Purdue Ind. Waste Conf., Oct. (1974).
17. W. J. Weber, Jr., Physicochemical Processes for Water Quality Control, John Wiley & Sons, Inc., New York (1972).
18. C. J. Schölenberger and R. N. Simon, Soil Sci., **59**, 13 (1946).
19. APHA, AWWA and WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15th Ed., Washington D. C. (1981).
20. T. Sudo, T. Nishiyama, K. Chin and H. Hayashi, J. Geol. Soc. Jap., **69**, 1 (1963).
21. F. A. Mumpton, Am. Mineral., **45**, 351 (1960).
22. R. L. Hay, Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 85, New York (1996).
23. P. G. Harris and G. W. Brindley, Am. Mineral., **39**, 819 (1954).
24. R. A. Sheppard and A. T. Gude, Am. Mineral., **54**, 875 (1969).
25. K. Tomita, H. Yamashita and N. Oba, J. Jap. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., **63**, 16 (1970).
26. M. Koizumi and R. Kiriya, Mineral. J. Jap., **1**, 36 (1953).
27. G. E. Boyd, A. W. Adamson and L. S. Meyers, Jr., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2836 (1947).
28. G. E. Boyd, J. Schubert and A. W. Adamson, Am. Chem. Soc., **69**, 2818 (1947).
29. F. Helfferich, Ion Exchange, McGraw-Hill Co., New York, 203 (1962).
30. W. J. Weber, Jr. and J. C. Morris, J. San. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng., **89**, SA2, 31 (1963).
31. M. J. Zamzow, B. R. Eichbaum, K. R. Sandgren and D. E. Shanks, Separ. Sci. & Tech., **25**, 1555 (1990).
32. G. Blanchard and M. Maunaye, Water Res., **18**, 1501 (1984).
33. M. S. Kim, I. S. Han and J. I. Kim, J. Kor. Inst. Chem. Engrs, Abstract, **B4**, 84 (1981).
34. G. Blanchard, M. Maunaye and G. Martin, Water Res., **18**, 1501 (1984).
35. M. P. Bernal and J. M. Lopez-Real, Biores. Technol., **43**, 27 (1993).
36. P. A. Jacobs and J. Kielland, J. Phys. Chem., **69**, 373 (1965).