

점토광물에 의한 중금속 흡착 특성

문정호 · 김태진 · 최충호 · 김철규[†]

한밭대학교 토목환경도시공학부

(2005년 9월 12일 접수, 2006년 7월 2일 채택)

Adsorption Characteristics of Heavy Metals on Clay Minerals

Jeong Ho Moon · Tae Jin Kim · Choong Ho Choi · Cheol Gyu Kim[†]

Division of Civil, Environmental and Urban Engineering, Hanbat National University

ABSTRACT : This research was designed to investigate the removal of heavy metals, such as Al³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺, by adsorption on clay minerals. Bentonite(Raw-Bentonite), Ca²⁺ and Na⁺ ion exchanged bentonite(Ca- and Na-Bentonite) and montmorillonite, such as KSF and K10 from Sigma Aldrich, were used as adsorbents. The component of five inorganic adsorbents was analyzed by XRF, and the concentration of metal ions was measured by ICP. The cation exchange capacity(CEC) and the particle charge of adsorbents were measured. The initial concentration range of metal ions was 10~100 mg/L.

From the experimental results, it was shown that the adsorption equilibrium was attained after 1~2 hours. The maximum percentage removal of Al³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ on Na-Bentonite were more than 98% and that of Mn²⁺ was 66%. Al³⁺ was leached out from KSF with the higher concentration of hydrogen ion. Percentage removals of Pb²⁺ and Zn²⁺ on KSF were 88% and 59%, respectively. In general, the percentage removal of metal ions was decreased with the higher initial concentration of metal ions. The adsorption capacity of metal ions on Na-Bentonite was 1.3~19 mg/g. Freundlich equation was used to fit the acquired experimental data. As the results, the adsorption capacity of metal ions was in the order of Na-Bentonite > Raw-Bentonite ≈ K10 > Ca-Bentonite > KSF. Freundlich constant, K, of Na-Bentonite was the largest for metal ions. The order K of Na-Bentonite was Al > Cu > Pb > Zn > Mn, and the adsorption intensity(1/n) was determined to be 0.2~0.39.

Key Words : Heavy Metal, Bentonite, Adsorption, Adsorption Capacity, Freundlich Constant

요약 : 본 연구에서는 여러 가지 점토광물의 흡착에 의한 Al³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ 및 Zn²⁺와 같은 중금속 제거특성을 고찰하였다. 흡착제로는 원료 벤토나이트와 본 연구과정에서 제조한 갈습 및 나트륨형 벤토나이트, 몬모릴로나이트계 광물인 KSF와 K10을 사용하였다. 이들 다섯 가지 점토광물의 조성은 XRF를 이용하여 분석하였으며 중금속의 농도는 ICP를 이용하여 측정하였다. 또한 각 점토광물의 양이온교환능력과 전하량을 측정하여 비교하였다. 실험결과, 흡착평형은 약 1~2시간 후에 도달하였다. Na⁺ 치환형 벤토나이트는 Mn²⁺을 제외한 모든 중금속에 대하여 최고 98% 이상의 높은 흡착효율을 나타내었으며 Mn²⁺에 대해서는 최고 66%의 흡착효율을 보였다. KSF는 pH가 증가함에 따라 Al³⁺이 용출되는 것으로 나타났지만 Pb²⁺과 Zn²⁺은 산성을 띠고 있는 KSF에 의하여 각각 최고 88%와 59%의 흡착효율을 나타냄으로써 수소이온농도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 전반적으로 중금속의 초기 농도가 증가함에 따라 흡착효율은 감소하고 흡착능(흡착용량)은 증가하는 경향을 나타내었다. Na⁺ 치환형 벤토나이트의 중금속 흡착능은 농도에 따라 1.3~19 mg/g 정도의 값을 나타내었다. 흡착제 1 g당 각 중금속들의 흡착량은 Na⁺ 치환형 벤토나이트 > 원료 벤토나이트 ≈ K10 > Ca²⁺ 치환형 벤토나이트 > KSF의 순서로 나타났다. 프런들리히 흡착등온선으로부터 K와 1/n값을 계산한 결과, Na⁺ 치환형 벤토나이트의 K값이 모든 중금속에 대하여 가장 크게 나타났으며 1/n은 0.2~0.39 범위로 나타나 중금속 흡착에 가장 적합한 점토광물임을 알 수 있었다. 또한 흡착능은 Al > Cu > Pb > Zn > Mn 순으로 나타났다.

주제어 : 중금속, 벤토나이트, 흡착, 흡착용량, 프런들리히 상수

1. 서론

다양한 형태의 용존성 중금속들이 수계로 유입되면 생명체의 생활에 심각한 위협을 가하는 등 중요한 환경 문제를 일으킨다.¹⁾ 중금속의 경우, 미량이라도 수계에 존재하면 먹이사슬과 같은 여러 경로를 통하여 인체에 축적되어 만성적인

중독 현상을 나타내는 공해물질로 생태계나 인체에 무해하도록 처리가 요구되고 있다.

일반적으로 중금속을 제거하는 기술에는 침전, 이온교환, 흡착 및 미생물을 이용하는 등 여러 가지 방법이 있는데 이중 가장 널리 사용되는 방법은 침전법이다.²⁾ 그러나 침전법은 침전물의 특성에 따른 여러 가지 복잡한 공정 등이 요구되기 때문에 경제적인 측면에서 많은 문제점들을 가지고 있다. 자연계에 풍부하게 존재하고 있는 점토광물은 토양이나 지질매체 중에서 매우 중요한 구성물질이며 비표면적이 비교적 크고 높은 이온교환능력을 지니고 있기 때문에 오염물

[†]Corresponding author

E-mail: cgkim@hanbat.ac.kr

Tel: 042-821-1261

Fax: 042-821-1476

흡착에 있어서 매우 중요한 역할을 하고 있다.³⁾ 그 중 대표적인 점토광물인 벤토나이트(bentonite)는 매립지 주변의 토양이나 지하수의 오염예방을 위한 차수재로서 널리 이용되기도 한다.⁴⁾

수용성 상태에 존재하는 중금속 이온들이 불용성인 고체상으로 이동할 수 있는 데에는 세 가지 대표적인 메커니즘이 존재한다. 첫째는 흡착으로, 반데르발스 힘(van der waals force)에 의해 결합하는 물리적인 흡착과 고체표면의 기능성기와 흡착질 이온간의 결합에 의한 화학적인 흡착이 있다. 나머지 두 메커니즘은 리간드(ligand)와 결합하여 복합체를 형성하는 것과 고체 표면에 침전시켜 새로운 고체상을 형성시키는 것이다.^{5,6)}

점토광물 입자의 표면은 이온들의 불안정한 치환에 의해 극성을 띠게 되며 반대의 극성을 띠는 이온을 흡착함으로써 극성의 균형을 맞추게 된다.⁷⁾ 또한 점토는 표면이 음전하를 띠기 때문에 양이온들을 잘 흡착하는 것으로 알려져 있으며 일부 팽창성 점토광물은 표면뿐만 아니라 자신의 층간 내에 유기 혹은 무기분자들을 흡착하거나 가두어 둘 수도 있다.

따라서 본 연구에서는 자연계에 풍부하게 존재하고 있는 원료 벤토나이트와 이를 정제하여 제조한 칼슘형 및 나트륨형 벤토나이트 그리고 몬모릴로나이트(montmorillonite)계인 KSF 및 K10 표면에 대한 알루미늄(Al), 구리(Cu), 망간(Mn), 납(Pb) 및 아연(Zn)과 같은 중금속의 흡착 거동을 일정한 pH와 여러 농도범위에서 비교 분석하였으며 각 이온에 대한 흡착등온선을 작성하고 그 특성을 고찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

점토광물을 이용하여 수중에 용존 되어 있는 Al^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 의 흡착/이온교환 효능을 확인하기 위하여 본 연구에서는 무기계 흡착제로 원료 벤토나이트, Ca^{2+} 치환형 벤토나이트, Na^{+} 치환형 벤토나이트, 몬모릴로나이트계인 KSF 및 K10을 사용하였다. 5종의 중금속 이온을 함유하는 시료수는 특급 시약을 사용하여 인공적으로 제조하였다.

2.1. 시료 및 시약

무기계 흡착제로 사용된 원료 벤토나이트(이하 Raw-Bentonite로 표기)는 자연 상태로 존재하는 한국 S사의 중국산 고품위 칼슘형 원광석을 건조기를 이용하여 50℃에서 1주일 동안 건조시킨 후 분쇄하여 75 μm 체 통과분만을 사용하였다. Ca^{2+} 치환형 벤토나이트(이하 Ca-Bentonite로 표기)와 Na^{+} 치환형 벤토나이트(이하 Na-Bentonite로 표기)는 Raw-Bentonite를 정제하여 추출한 점토를 각각 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 와 Na_2CO_3 를 이용하여 치환시켜 제조하였고, 이것을 분쇄하여 75 μm 체 통과분만을 사용하였다. 몬모릴로나이트 계의 두 가지 광물은 시약급으로 Sigma-Aldrich사의 K10(281522, bulk density 300~370 g/L, OH기 포함)과 KSF(281530, bulk density 800~850 g/L)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 5종의 점토광물들의 조성과 비표면적을 분석하여 Table 1과 2에 각각 나타내었다.

Table 1. Chemical compositions of five inorganic adsorbents by XRF analysis

Contents	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Total
Raw-B.	63.2	23.1	4.54	4.01	3.84	0.627	0.431	0.183	0.064	100
KSF	55.6	26.8	7.32	5.14	3.16	1.330	0.427	0.128	0.079	100
K10	54.4	26.9	7.36	5.42	4.12	1.170	0.436	0.146	0.062	100
Na-B.	58.7	23.3	4.83	3.86	5.05	0.637	0.421	3.230	0.031	100
Ca-B.	61.1	25.2	5.32	3.89	3.59	0.512	0.384	0.061	0.027	100

Table 2. Surface area of five inorganic adsorbents

Contents	Surface Area(m ² /g)
Raw-B.	496.9
KSF	448.7
K10	512.5
Na-B.	501.5
Ca-B.	657.9

한편 흡착질(adsorbate)로 사용된 Al^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 이 용존 되어 있는 중금속 표준용액은 원자흡수분광분석기(AAS) 분석용 단일 금속질산염계 시료(Cica-Reagent, KANTO Chemical, 1,000 mg/L)를 여러 농도범위로 희석하여 사용하였다.

2.2. 등온 흡착 실험

5종의 점토광물들에 대한 중금속 이온 흡착능력을 평가하기 위해서 농도가 1000 mg/L인 단일종 금속질산염계 시료를 희석하여 Al^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 을 모두 함유하는 혼합 수용액을 10~100 mg/L범위로 제조하였다. 이와 같이 혼합된 표준 중금속 이온 수용액에 0.1 N-NaOH 용액을 가하여 혼합 중금속용액의 pH를 5로 조절하였다. 300 mL의 삼각 플라스크에 제조한 혼합 중금속용액을 농도별로 분류하여 200 mL씩 넣은 후 Table 1에 나타낸 5종의 점토광물들을 1 g씩 정밀히 평량하여 일정하게 투여하였다.

흡착과정은 교반조(JEIO TECH SI-900R)를 이용하여 25℃에서 150 rpm의 속도로 수행하였다. 또한 흡착평형에 도달할 때까지 중금속 이온의 잔여 농도를 측정하기 위하여 시료를 일정한 시간 5분, 30분, 60분, 120분 단위로 일정량을 채취하였다. 채취한 시료는 원심 분리기(한일과학, Comi 514-R)를 이용하여 4,000 rpm으로 20분간 원심 분리하였고 흡착제와 분리된 상등액 중 10 mL를 0.45 μm 멤브레인 여과지로 여과한 후 여액을 4℃ 이하에서 냉장보관하면서 24시간 내로 여액 내에 잔존하는 중금속 이온의 농도를 측정하였다.

2.3. 조성, 비표면적 및 농도 분석

흡착에 사용된 5종의 점토광물들의 비표면적을 EGME(ethylene glycol monoethyl ether)를 사용하여 Carter⁸⁾ 등에 의해 고안된 방법으로 측정하였다. 또한 각 점토광물의 성분은 X선형광분석기(XRF, Rigaku사 RIX 2100)를 이용하여 분석하였다.

한편 흡착 시간별로 또는 흡착 평형에 도달한 후에 채취한 시료중의 잔여 중금속 이온농도는 유도결합 플라즈마 방출분광기(ICP, Thermo elemental사 모델 IRIS DUO)를 이용하여 측정하였다.

2.4. 양이온 교환능력 및 전하량 분석

중금속 이온의 흡착에 있어서 점토광물의 양이온 교환능력(Cation Exchange Capacity : CEC) 및 전하량은 많은 영향을 미치기 때문에 각 점토광물의 CEC와 전하량 분석을 통하여 중금속 이온의 흡착능과 비교 분석하였다. CEC는 각 흡착제 1 g씩을 사용하여 Inglethorpe⁹⁾ 등에 의한 방법으로 측정하였으며 전하량은 PCD 분석기(Particle Charge Detector: BTG, Mutek사 PCD-O3pH)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착평형 실험조건의 결정

흡착평형은 흡착제의 종류 및 물성, 흡착제의 전처리, 흡착제 투입량, 흡착질의 pH, 농도 및 흡착시간 등에 영향을 받는다.¹⁰⁾ 흡착제의 입경은 흡착용량에 영향을 미치지 않지만 입경이 클 경우 평형에 도달하는데 오랜 시간이 소요될 수 있기 때문에 흡착용량을 측정하는데 실패할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 KSF와 K10을 제외한 점토광물들을 75 μm 이하로 분쇄하여 흡착실험에 사용하였다.

먼저 5종 흡착질(Al³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺)의 혼합 사용가능성을 판정하고, 이것이 가능할 때 적절한 흡착질 용액의 pH를 선택하기 위하여 화학평형 모델링 프로그램(MINEQL+)을 사용하여 흡착질 용액의 평형상태를 모사하였다. 흡착질 각 1 mM씩을 혼합한 혼합액에서 pH 변화에 따른 용존 금속이온 농도의 분포곡선을 Fig. 1에 나타내었다.

5종 흡착질(Al³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺)이 혼합되었을 때, 흡착질 간의 반응이 일어나지 않는 것으로 확인되었다. 또한 Al³⁺의 경우, pH 3.3~3.5 부근에서 가수분해반응이 발생하여 용존 상태의 Al(OH)²⁺, Al(OH)₃(aq), Al(OH)⁴⁻, AlOH²⁺를 거쳐 다이아스포어(diaspore(s))로 전환되어 침전이 발생하나 침전에 따른 다른 금속이온과의 공침현상은 없는 것으로 조

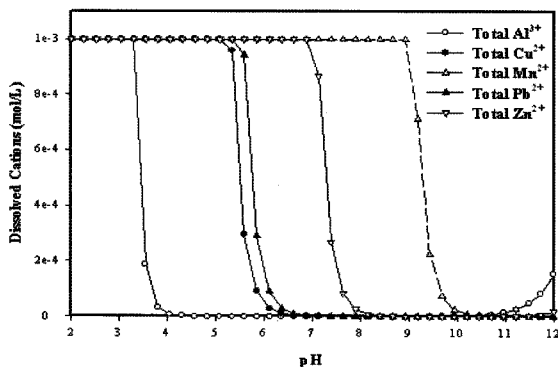


Fig. 1. Chemical equilibrium on five metallic cations with 1 mM in aqueous medium.

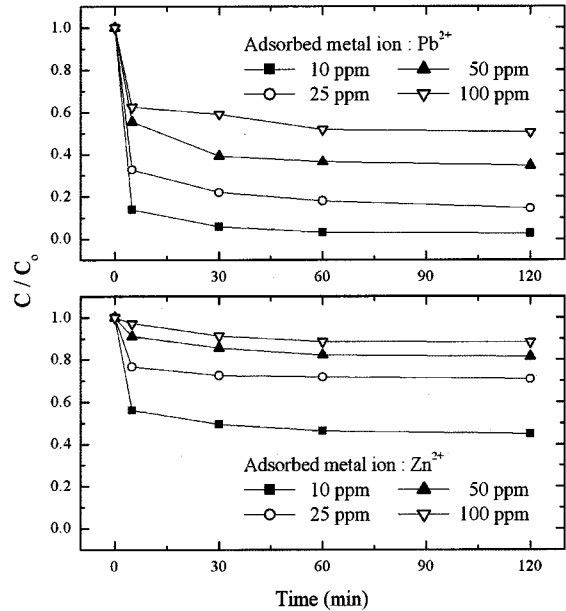


Fig. 2. Residual concentration rate of Pb²⁺ and Zn²⁺ ions vs. contact time under the different initial cation concentration for the raw-bentonite.

사되었다. 따라서 흡착실험은 Al³⁺를 제외하고 다른 흡착질이 용존 상태에서 평형을 이루는 pH 5로 결정하였다.

흡착평형에 도달하는 시간과 흡착질 용액의 초기농도를 결정하기 위하여 흡착제로 Raw-Bentonite 1 g을 사용하여 Pb²⁺과 Zn²⁺에 대한 흡착실험을 수행하였다. 일정한 시간별로 채취한 시료를 원심분리 후 여과하여 얻은 여액 속의 잔여 중금속 이온농도를 ICP로 측정하여 각각의 초기농도에 대한 잔여 농도의 비율로 나타내었으며, 결과는 Fig. 2에 나타내었다. Pb²⁺과 Zn²⁺의 흡착에 있어 정도의 차이는 있지만 초기 접촉시간 5분 동안 급격한 흡착률의 변화를 보이고 있으며 1시간까지 완만한 상태를 유지하며 감소하다가 1시간 이후부터 거의 일정한 상태를 유지하고 있다. 초기 중금속의 농도 10, 25, 50, 100 mg/L에 대하여 5분의 접촉시간 후 Pb²⁺의 경우 각각 14, 33, 55, 63%의 잔류농도를 나타내었으며 Zn²⁺의 경우에는 각각 56, 77, 91, 97%의 잔류농도를 나타내었다. 또한 1시간의 접촉시간 후 Pb²⁺의 경우 각각 3, 18, 36, 52%의 잔류농도를 나타내었으며 Zn²⁺의 경우에는 46, 72, 82, 89%의 잔류농도를 나타내었다. 이런 실험 결과로부터 흡착평형에 필요한 접촉시간을 2시간으로 설정하고 초기 흡착질의 농도를 10~100 mg/L까지 변화시키는 것이 적정한 것으로 판단되었다.

3.2. 점토광물에 의한 중금속 흡착특성 평가

흡착제로 사용된 점토광물들에 의한 Al³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ 및 Zn²⁺의 흡착 제거율(percentage removal) 및 이들의 흡착용량(adsorption capacity)을 비교하기 위하여 혼합용액 중의 각 중금속 이온의 농도를 10~100 mg/L까지 변화시키면서 접촉시간 2시간 동안의 흡착실험을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 3과 6~9에 나타내었다.

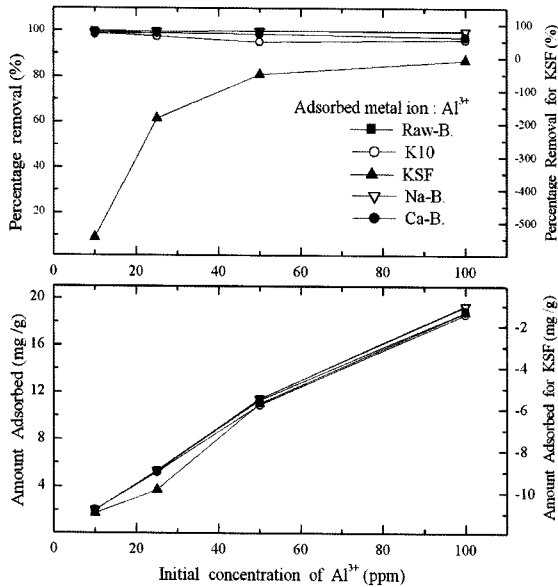


Fig. 3. Removal and adsorbed amount of Al^{3+} from different initial concentrations by the clay minerals after 2 hours contact time.

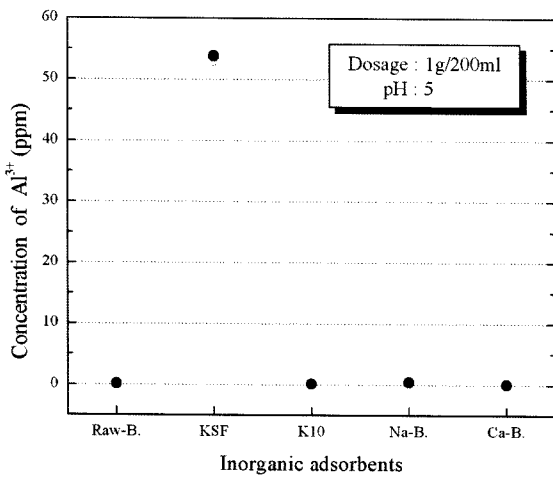


Fig. 4. Al^{3+} concentration leached from the clay minerals for 2 hours.

Fig. 3은 점토광물들에 의한 Al^{3+} 이온의 흡착 제거율과 이들의 흡착용량을 나타낸 것이다. KSF를 제외한 점토광물들에 의해서는 초기 농도에 관계없이 98% 이상의 높은 흡착 제거율을 나타내었다. 또한 점토 1 g당 Al^{3+} 의 흡착량도 약 2 mg/g로부터 19 mg/g까지 금속이온의 농도가 증가할수록 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 반면에 KSF를 사용한 경우, Al^{3+} 에 대하여 흡착이 이루어지지 않고 오히려 용출되는 것을 알 수 있었다.

점토광물들로부터 Al^{3+} 이온의 용출 특성을 확인하기 위하여 흡착실험과 동일한 조건 하에서 별도의 용출실험을 하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 2시간 동안의 용출실험 후 용출된 Al^{3+} 의 농도는 KSF로부터 53 mg/L로 많은 양의 Al^{3+} 이 용출되었으며 나머지 점토광물들로부터는 Al^{3+} 이 거의 용출되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 또한

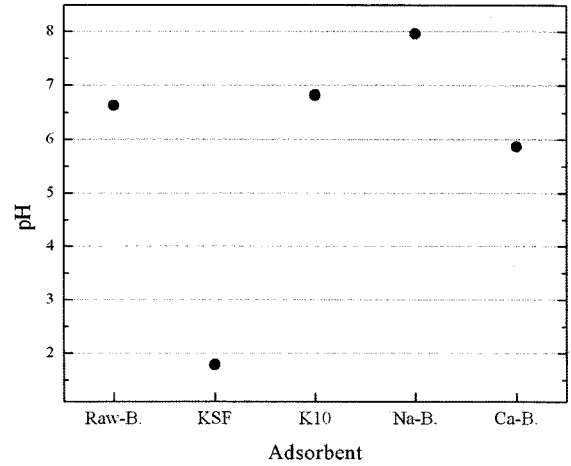


Fig. 5. Final pH of metal ion solution with clay minerals (Initial concentration of metal ions : 10 mg/L).

Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 과 같은 금속 이온들 역시 모든 점토광물들로부터 거의 용출되지 않았다. 이런 현상에 대한 원인은 산으로 전처리한 KSF의 투여에 따른 pH의 강하에 의한 것으로 유추되었다. 즉 pH가 낮아지면 중금속 이온과 수소 양이온 사이의 이온교환이 발생할 수 있다.

2시간 동안의 흡착 후 채취한 시료의 수소이온농도를 측정하여 얻은 5종 점토광물의 최종 pH를 Fig. 5에 나타내었다. Na-Bentonite(Na-B.로 표기)는 최종 pH 값이 약 7.9 정도로 나타났으며, KSF는 pH 2 이하의 강한 산성을 띠고 있다. 따라서 산성인 KSF의 투여에 의해서 수용액의 수소이온농도가 높아지면, Al^{3+} 은 pH 2.3에서 용해된 상태로 존재할 수 있으며, 수소 양이온과의 이온교환이 가능하므로 Fig. 3과 4에서 나타난 것처럼 Al^{3+} 의 용출이 발생할 수 있다. 또한 초기 흡착

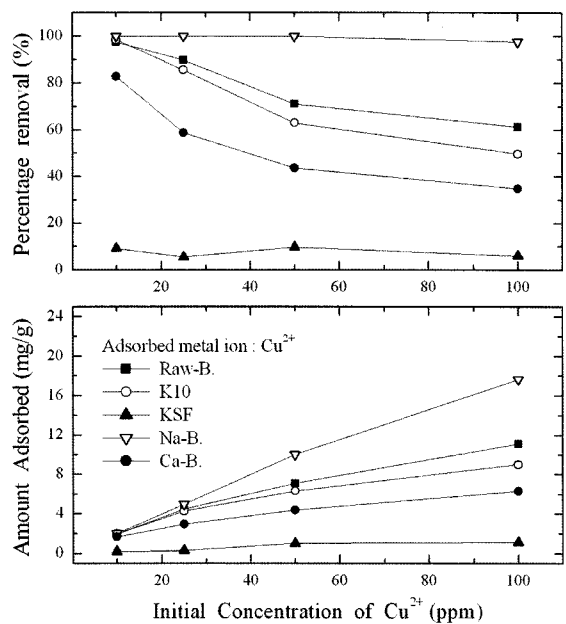


Fig. 6. Removal and adsorbed amount of Cu^{2+} from different initial concentrations by the clay minerals after 2 hours contact time.

질 농도가 증가할수록 증금속과 수소양이온 사이의 경쟁반응의 증가로 인하여 용출량이 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 점토광물들에 의한 Cu^{2+} 이온의 흡착 제거율과 이들의 흡착용량을 나타낸 것이다. Na-B.를 사용할 경우, 초기농도와 관계없이 98% 이상의 높은 흡착 제거율을 지속적으로 얻었으며, Raw-Bentonite(Raw-B.로 표기)와 K10 사용의 경우에는 초기에 98%의 높은 제거율을 나타내었다가 점점 감소하여 초기 농도 100 mg/L에 대하여 각각 61%와 49%의 제거율을 나타내었다. 또한 Ca-Bentonite(Ca-B.로 표기)에 의해서 제거율이 초기 약 82%에서 34%로 감소하였으며, KSF에 의해서는 10% 이하의 저조한 제거율을 지속적으로 나타내었다. 흡착용량에 있어서는 Na-B.의 흡착용량은 2 mg/g에서 18 mg/g까지 증금속이온의 농도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며 Raw-B., Ca-B. 및 K10의 경우도 각각 11 mg/g, 6 mg/g, 9 mg/g까지 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 7은 점토광물들에 의한 Mn^{2+} 이온의 흡착 제거율과 이들의 흡착용량을 나타낸 것이다. KSF를 제외한 나머지 점토광물들에 의해서는 초기 46~66%의 흡착 제거율을 보이다가 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 점토광물 표면의 흡착자리가 증금속 이온으로 점유되는 것이 증가함에 따라 빈 흡착점에 대한 용액 증금속 이온간의 경쟁반응이 증가되기 때문인 것으로 사료된다.^{7,11)} 한편 점토광물들의 흡착용량은 Cu^{2+} 의 경우보다 많이 떨어지는 것으로 나타났다. 특히 KSF는 1 mg/g 이하로 저조하였다.

Pb^{2+} 이온의 흡착 제거율과 흡착용량은 Fig. 8에 나타내었다. 역시 Na-B.를 사용할 때 가장 높은 흡착 제거율을 얻었다. 특이할 점은 KSF에 의해서도 약 70~88%의 높은 흡착 제거율이 얻어졌다는 것이다. 이러한 현상은 Robert¹²⁾와 Gozen¹³⁾ 등의 연구 결과에서도 볼 수 있는데, Pb^{2+} 는 낮은

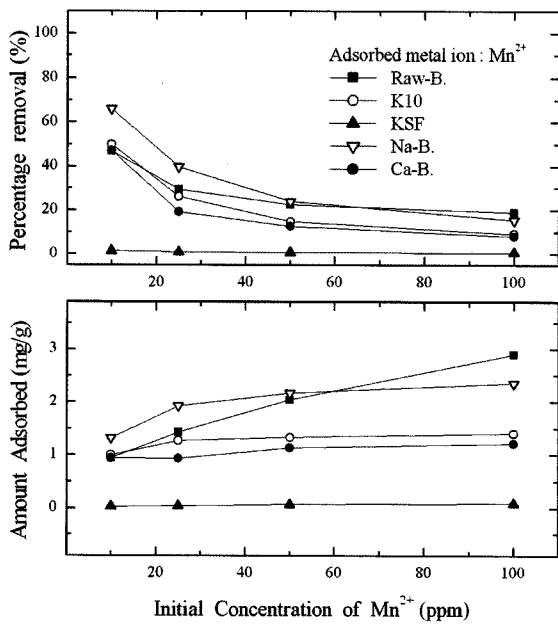


Fig. 7. Removal and adsorbed amount of Mn^{2+} from different initial concentrations by the clay minerals after 2 hours contact time.

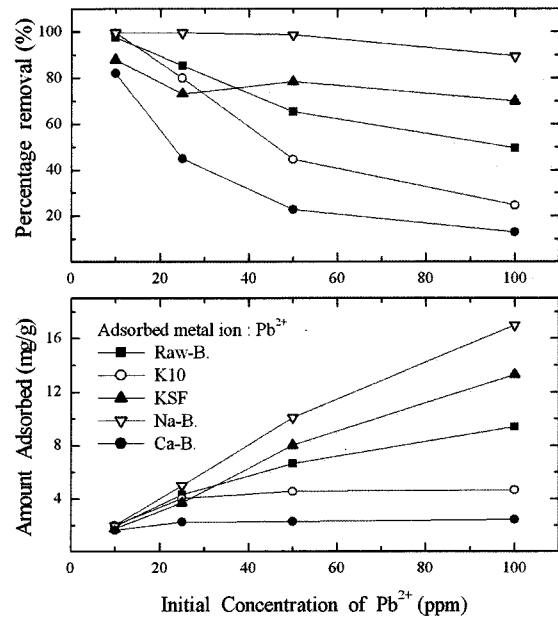


Fig. 8. Removal and adsorbed amount of Pb^{2+} from different initial concentrations by the clay minerals after 2 hours contact time.

pH에서도 흡착자리에 대한 수소양이온과의 경쟁이 비교적 작아 높은 흡착률을 나타내며, 또한 점토광물의 표면이 증금속 침전에 대한 핵으로 작용하여 낮은 pH에서도 침전이 일어날 수 있다고 보고하였다. 한편 점토광물들의 흡착용량은 Na-B.는 2 mg/g에서 17 mg/g까지, KSF는 1.7 mg/g에서 13.2 mg/g까지 초기농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 Ca-B.가 2.4 mg/g 이하로 가장 작은 흡착능을 나타내었다.

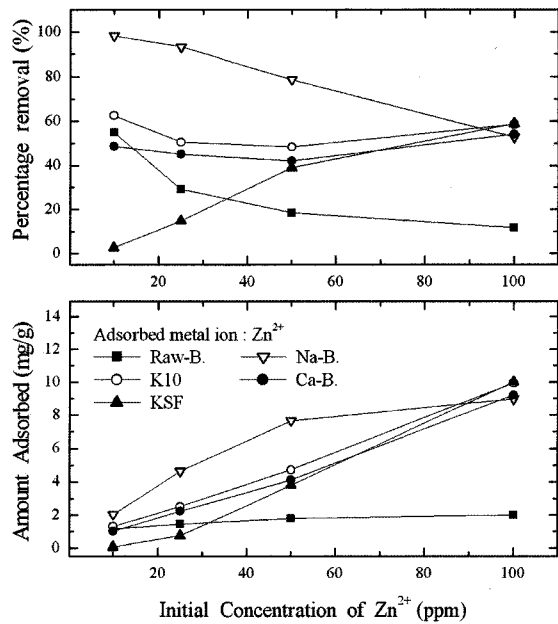


Fig. 9. Removal and adsorbed amount of Zn^{2+} from different initial concentrations by the clay minerals after 2 hours contact time.

Fig. 9는 점토광물들에 의한 Zn²⁺ 이온의 흡착 제거율과 이들의 흡착용량을 나타낸 것이다. KSF 사용의 경우, 초기 농도가 증가할수록 흡착 제거율이 이전과는 다르게 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 흡착용량은 Raw-B.의 경우 2 mg/g 이하로 작게 나타났으나 다른 점토광물들은 초기 농도가 증가함에 따라 약 1 mg/g에서 10 mg/g까지 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

3.3. 등온 흡착식

흡착평형상태에 있는 수용액 중의 중금속 이온들에 대한 점토광물들의 흡착 용량은 다음과 같은 프렌들리히 식에 의하여 일반적으로 표현될 수 있다.¹⁴⁾

$$q_e = KC_c^{1/n} \tag{1}$$

여기서 q_e는 평형상태에서의 고체상 농도 또는 흡착제 표면에 흡착된 흡착질의 농도를 나타내며 C_e는 평형상태에서의 액체상 농도 또는 수중의 흡착되지 않은 흡착질의 농도를 나타낸다. 그리고 K와 1/n은 프렌들리히 상수를 나타낸다. 본 연구에서 액체상 평형농도는 실험에 의하여 설정된 흡착평형 도달시간인 2시간 동안 진탕 후 수용액중에 남아있는 잔여 중금속의 농도를 유도결합 플라즈마 방출분광기(ICP)로 측정하여 얻었으며 고체상 농도는 다음의 식으로 구하였다.

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{1}{m} \frac{V(C_0 - C_e)}{1000} \tag{2}$$

- q_e : 흡착제 1 g당 중금속 흡착량(mg/g)
- X : 흡착된 중금속 이온의 양(mg)
- m : 각 흡착제의 양(g)
- V : 용액의 부피(ml)
- C₀ : 용액의 초기 중금속 이온의 농도(mg/L)
- C_e : 평형상태에서의 용액중의 중금속 이온의 농도(mg/L)

흡착등온선상의 기울기와 절편으로부터 K와 1/n 값을 구하기 위하여 Freundlich 식에 대수를 취하여 그래프를 그리고 선형회귀식을 적용하였다.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \tag{3}$$

Fig. 10~14는 다섯 종류의 중금속 이온들에 대한 각 점토광물의 프렌들리히 흡착등온선을 나타낸 것이다. Fig. 10은 Al³⁺에 대한 흡착등온선으로, 전반적으로 네 가지 광물 모두 높은 흡착 제거율을 나타내고 있다는 것을 알 수 있다. 즉 평형상태에서 수용액 내의 잔여 중금속 이온의 농도가 3.8 mg/L 이하로 매우 높은 흡착 제거율을 나타내었으며 평형농도에 따라 약 2 mg/g에서 19 mg/g까지 많은 양의 중금속 이온이 제거된 것을 알 수 있었다. 다만 KSF의 경우에는

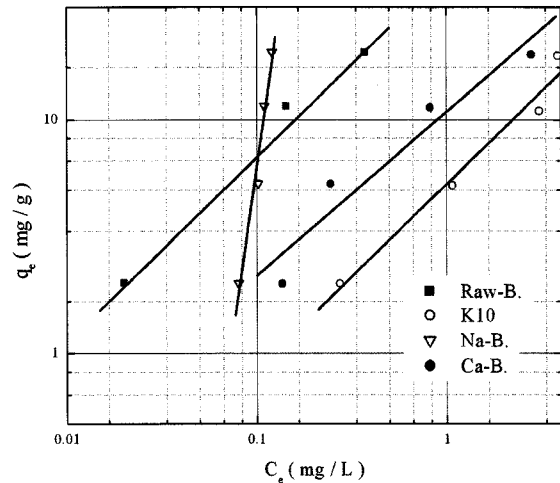


Fig. 10. Freundlich isotherms of the clay minerals on Al³⁺.

용출이 발생하기 때문에 흡착등온선으로 나타낼 수 없었다. 흡착능력은 Na-B. > Raw-B. ≅ K10 > Ca-B. > KSF의 순이었다.

Fig. 11은 Cu²⁺에 대한 흡착등온선으로, 흡착능력은 Na-B. > Raw-B. ≅ K10 > Ca-B. > KSF의 순서로 우수하다는 것을 알 수 있다. 즉 Na-B.를 사용한 경우에는 최대 18 mg/g까지 많은 양의 Cu²⁺ 흡착이 발생하였지만 KSF를 사용한 경우에는 평형농도에 대하여 1 mg/g 이하로 저조한 값을 나타내었다.

또한 Fig. 12는 Mn²⁺에 대한 흡착등온선으로, 일반적으로 Fig. 10과 11에서 나타난 Al³⁺와 Cu²⁺에 대한 경향보다 흡착률이 다소 떨어지는 것을 알 수 있다. Na-B.는 평형농도에 따라 약 1.3~2.3 mg/g의 Mn²⁺을 제거하였으며 Raw-B.는 약 0.9~2.9 mg/g, K10과 Ca-B.는 각각 약 0.9~1.4 mg/g과 0.9~1.2 mg/g을 제거하는 것으로 나타났다. 반면 KSF는 0.1 mg/g 이하로 저조한 제거율을 나타내었다. 즉 흡착능력은 Na-B. > Raw-B. > K10 > Ca-B. > KSF의 순으로 나타나 Al³⁺와 Cu²⁺과 마찬가지로 Na-B.가 Mn²⁺의 흡착에 가장 양호한 특성을 나타내고 있다.

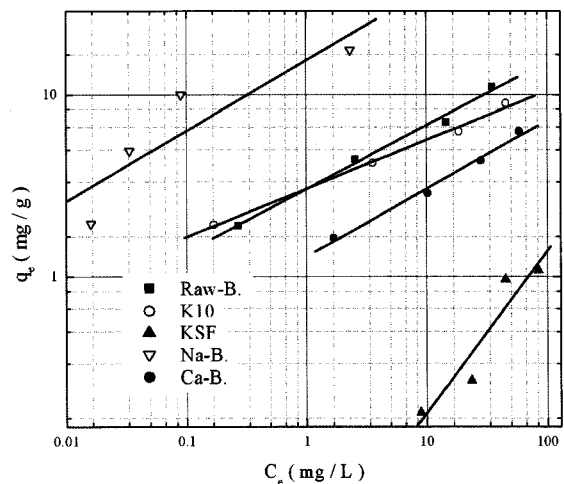


Fig. 11. Freundlich isotherms of the clay minerals on Cu²⁺.

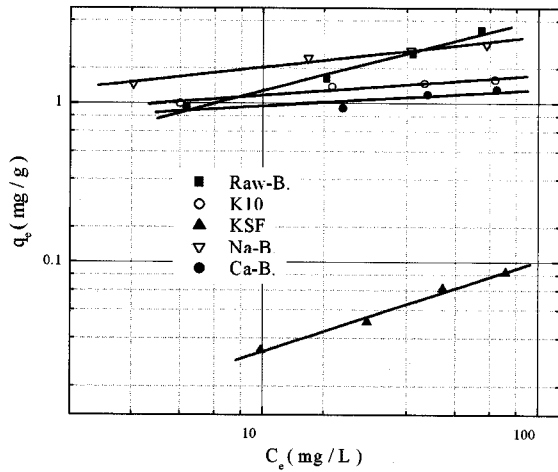


Fig. 12. Freundlich isotherms of the clay minerals on Mn^{2+} .

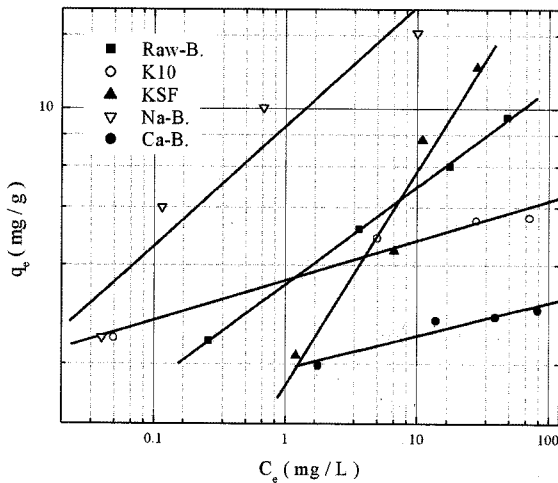


Fig. 13. Freundlich isotherms of the clay minerals on Pb^{2+} .

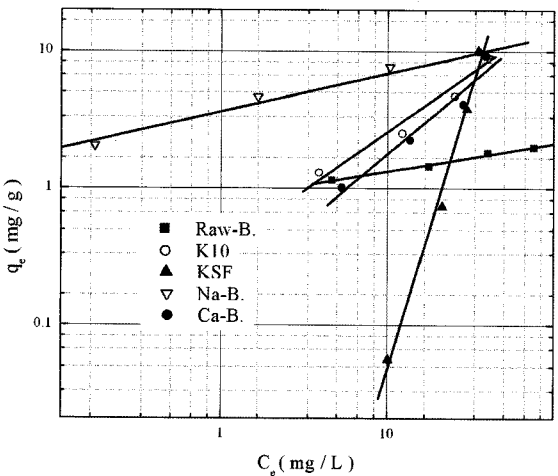


Fig. 14. Freundlich isotherms of the clay minerals on Zn^{2+} .

Fig. 13과 14는 각각 Pb^{2+} 과 Zn^{2+} 에 대한 흡착등온선을 나타낸 것으로, 앞선 결과와 좀 다른 경향을 나타내고 있다. 즉, KSF에 의한 흡착 효과가 다른 중금속 이온들에서 보다 높게 나타났다. Pb^{2+} 의 흡착능력은 $Na-B. > KSF > Raw-B. >$

$K10 > Ca-B.$ 의 순서로 우수하였고, Zn^{2+} 의 흡착능력은 $Na-B. > KSF > K10 > Raw-B. > Ca-B.$ 의 순서로 우수하였다.

일반적으로 Na-B.에 의한 흡착용량이 Al^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 모두에 대하여 가장 컸으며, 나머지 네 가지 광물들은 금속 이온의 종류에 따라 흡착용량에 약간의 차이를 가지는 것으로 나타났다. 점토광물 1 g당 각 중금속 이온들의 흡착량을 전체적으로 종합하여 보면 $Na-B. \gg Raw-B. \approx K10 > Ca-B. \gg KSF$ 의 순서로 나타났다. 이러한 경향을 확인하기 위하여 각 광물들의 CEC와 전하량을 측정하여 비교 분석하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3의 결과를 보면, Na-B.의 CEC와 전하량이 각각 145.52 meq/100 g 및 180.5 μ eq/g으로 가장 컸다. KSF의 전하량이 작은 것과 산성이 강한 특성을 고려하면, 중금속 이온의 흡착용량의 순이 적절한 것으로 판단된다. 즉, 염기성을 띠고 있는 Na-B.를 사용할 때 중금속 이온의 흡착에서 수소이온과의 경쟁에서 유리하여 다른 점토광물들보다 높은 흡착 제거율을 나타내지만, 산성을 띠고 있는 KSF는 수소이온과의 경쟁적 흡착 관계로 인하여 흡착 제거율이 낮아 질 수 있을 것으로 해석할 수 있다.⁵⁾

한편 점토광물과 중금속 이온간의 흡착관계는 Fig. 10~14의 프렌들리히 흡착등온선의 K와 1/n 값을 이용하여 해석할 수도 있다. 여기서 상수 K와 1/n은 각각 흡착능력과 흡착하는 강도(intensity)를 의미하며 보통 K값이 클수록 또는 상수 1/n이 작을수록 흡착능력이 우수함을 의미한다.¹⁵⁾ 일반적으로 상수 1/n이 0.1~0.5의 값을 나타낼 때 양호한 흡착체로 평가되고 있다.¹⁶⁾ Table 4에 각 중금속에 대한 점토광물들의 흡착등온선으로부터 구한 K와 1/n 값을 나타내었다.

일반적으로 Na-B.의 K값이 모든 중금속 이온에 대하여 가장 크게 나타났으며 1/n도 Al^{3+} 을 제외하고는 0.2~0.39 범위로 나타나 중금속 이온의 흡착에 가장 적합한 점토광물임

Table 3. CEC and particle charge of clay minerals

Sample	CEC(meq/100 g)	Particle Charge(μ eq/g)
Raw-B.	55.42	10.43
KSF	65.19	1.25
K10	64.09	6.33
Na-B.	145.52	180.50
Ca-B.	47.31	8.53

Table 4. Constant and Correlation Coefficients for the Freundlich isotherms

Adsorbent	Al		Cu		Mn		Pb		Zn	
	K	1/n	K	1/n	K	1/n	K	1/n	K	1/n
Raw-B.	42.5	0.79	3.0	0.35	0.43	0.45	2.88	0.30	0.83	0.21
K10	7.1	0.57	3.1	0.27	0.83	0.13	3.02	0.12	0.35	0.86
KSF	-	-	0.02	0.88	0.007	0.59	1.41	0.65	3.8×10^{-6}	4.09
Na-B.	106.3	5.52	15.4	0.39	1.07	0.20	8.71	0.36	3.63	0.28
Ca-B.	10.7	0.70	1.2	0.37	0.76	0.10	1.62	0.10	0.16	1.04

을 알 수 있었다. 단 Al^{3+} 에 대하여 5.52의 큰 $1/n$ 값을 나타낸 것은 Al^{3+} 의 농도에 대하여 흡착제가 과량 사용되었기 때문인 것으로 사료된다. 또한 Na-B.에 대한 흡착상수 K를 비교하여 보면 $Al > Cu > Pb > Zn > Mn$ 순으로 나타나 Al에 대하여 가장 큰 흡착능을 보였으며 Mn에 대하여 가장 낮은 흡착능력을 나타내었다. 한편 Raw-B., Ca-B. 및 K10은 공통적으로 Al^{3+} 에 대하여 가장 큰 흡착능력을 나타낸 반면에 KSF는 모든 중금속에 대하여 K값이 상대적으로 작게 나타나 중금속 이온의 흡착능력이 다른 광물들에 비해 저조한 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 원료 벤토나이트와 원료 벤토나이트를 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 와 Na_2CO_3 를 이용하여 치환시켜 합성한 Ca^{2+} 치환형 벤토나이트, Na^+ 치환형 벤토나이트 그리고 시약급으로 몬모릴로나이트 계인 KSF와 K10을 이용하여 수중에 용존 되어 있는 5종의 중금속 Al^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 에 대한 흡착능력을 비교 평가하였으며 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 흡착평형 실험조건을 결정하기 위하여 원료 벤토나이트를 흡착매로, Pb^{2+} 과 Zn^{2+} 을 흡착질로 사용하였고 흡착시간 및 농도에 따른 초기농도에 대한 잔여 중금속 농도의 비율로 흡착속도를 측정하였다. 그 결과 1시간 이후부터 잔여농도 비율이 거의 일정하게 유지되어 흡착평형에 소요되는 시간을 충분히 평형에 도달할 수 있도록 2시간으로 설정하였으며 중금속의 농도를 10~100 mg/L범위로 조절하였다.
- 2) Al^{3+} 에 대하여 Na^+ 치환형 벤토나이트가 98% 이상의 가장 높은 흡착효율을 나타낸 반면 KSF는 Al^{3+} 를 용출시키는 것으로 나타났으며 이는 자체적으로 산성을 띠고 있어 수소이온농도의 증가에 기인하는 것으로 사료된다.
- 3) Na^+ 치환형 벤토나이트는 Mn^{2+} 을 제외한 모든 중금속에 대하여 최고 98% 이상의 높은 흡착효율을 나타내었으며 Mn^{2+} 에 대해서는 최고 66%의 흡착효율을 보였다.
- 4) 전반적으로 중금속의 초기 농도가 증가함에 따라 흡착효율은 감소하고 흡착능(흡착용량)은 증가하는 경향을 나타내었다. Na^+ 치환형 벤토나이트의 중금속 흡착능은 농도에 따라 1.3~19 mg/g 정도의 값을 나타내었다.
- 5) Pb^{2+} 과 Zn^{2+} 은 산성을 띠고 있는 KSF에 의하여 각각 최고 88%와 59%의 흡착효율과 13 mg/g과 10 mg/g의 흡착능을 나타냄으로써 수소이온농도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.
- 6) 수용액중의 흡착평형상태에서 중금속들에 대한 점토광물들의 흡착 용량을 프런들리히 흡착등온선으로 나타내었으며 흡착제 1 g당 각 중금속들의 흡착량을 전체적으로 종합하여 보면 Na^+ 치환형 벤토나이트 > 원료 벤토나이트 ≈ K10 > Ca^{2+} 치환형 벤토나이트 > KSF의 순서로 나타났다. 또한 이러한 경향은 양이온 교환능력, 전하량 및 수소이온농도를

비교 분석한 결과와도 일치하였다.

7) 프런들리히 흡착등온선으로부터 K와 $1/n$ 값을 계산하여 Table 4에 나타내었다. Na^+ 치환형 벤토나이트의 K값이 모든 중금속에 대하여 가장 크게 나타났으며 $1/n$ 은 0.2~0.39 범위로 나타나 중금속 흡착에 가장 적합한 점토광물임을 알 수 있었다. 또한 흡착능은 $Al > Cu > Pb > Zn > Mn$ 순으로 나타났다.

참고문헌

1. Matloc, M. M., Howerton, B. S., and Atwood, D. A., "Chemical precipitation of lead battery recycling plant wastewater," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1579(2003).
2. Chang, H. J., Chirley, K. M. Wai., and Alfred, W. F., "Removal of heavy metal by nucleated precipitation," proceedings of the 7th IAWQ Asia-Pacific regional conference -ASIAN WATERQUAL '99, **1**, 427(1999).
3. 이승엽, 김수진, 정상용, "유기점토를 이용한 다환방향족 오염물과 중금속의 흡착특성 연구," 한국지하수토양환경학회 추계학술대회, pp. 434(2003).
4. 유지영, 최재영, 박재우, "유기벤토나이트에 의한 중금속 흡착특성," 한국지하수토양환경학회 춘계학술대회, pp. 168(2001).
5. 임태호, 김유탉, 이기강, 김영진, 강승구, 김정환, "점토 광물에 의한 중금속 흡착 특성," 한국세라믹학회지, **39**(7), 663~668(2002).
6. Yong, R. N., Mohamed, A. M. O., and Warkentin, B. P., Principle of contaminant transport in soils 1st ed., Elsevier, p. 327(1992).
7. 임태호, 김유탉, "처리조건에 따른 중금속 이온의 안정화 거동," 한국세라믹학회지, **40**(6), 583~588(2003).
8. Carter, D. L., Heilman, M. D., and Gonzalez, S. L., "Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals," *Soil Sci.*, **100**, 356~360(1965).
9. Inglethorpe, S. D. J., Morgan, D. J., Highley, D. E., and Bloodworth, A. J., "Industrial Minerals Laboratory Manual BENTONITE," Technical report wg/93/20, British Geological Survey, pp. 65~72(1985).
10. 김철규, "금속산화물 침착 활성탄의 물성과 Atrazine의 흡착," 한국수처리기술연구회, **5**(4), 57~66(1997).
11. Inskeep, P. W. and Baham, J., "Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-Montmorillonite at low surface coverage," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 660~665(1983).
12. Robert, D. H., "Effect of soil pH on adsorption of lead, copper and nickel," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 1050~1064(1984).
13. Gozen, B., Aroguz, A. Z., and Ozel, M. Z., "Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by

- adsorption on bentonite," *J. Colloid and Interface Sci.*, **187**, 338~343(1997).
14. Oguz INEL, Fehmi ALBAYRAK, Aysegul ASKIN, "Cu and Pb adsorption on some bentonitic clays," *Turk. J. Chem.*, **22**, 243~252(1998).
 15. McCabe, W. L., Smith, J. C., and Harriot, P., Unit operation of chemical engineering, 5th ed., McGraw-Hill, USA(1993).
 16. 홍영호, "경량기포콘크리트에 의한 중금속의 흡착특성," *한국공업화학회지*, **14**(4), 426~432(2003).