

제주 스코리아로부터 합성된 제올라이트에 의한 납이온 흡착

감상규¹⁾ · 현성수²⁾ · 이민규*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과, ²⁾제주특별자치도 보건환경연구원
(2011년 8월 29일 접수; 2011년 9월 16일 수정; 2011년 10월 31일 채택)

Adsorption of Lead Ion by Zeolites Synthesized from Jeju Scoria

Sang-Kyu Kam¹⁾, Sung-Su Hyun²⁾, Min-Gyu Lee*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

²⁾Institute of Health & Environment, Jeju Special Self-Governing Province, Jeju 690-817, Korea

(Manuscript received 29 August, 2011; revised 16 September, 2011; accepted 31 October, 2011)

Abstract

The adsorption performance of lead ion was studied using five zeolites (Na-P1, sodalite (SOD), analcime (ANA), nepheline hydrate (JBW), cancrinite (CAN)) synthesized from Jeju scoria. The adsorption performances of lead ion decreased in the order of Na-P1 > SOD > ANA > JBW > CAN. These results showed that the synthetic zeolite with a higher cationic exchange capacity showed a higher adsorption performance. The uptake of lead ion by synthetic zeolites were described by Freundlich model better than Langmuir model. The adsorption kinetics of lead ion by synthetic zeolites fitted the pseudo 2nd order kinetics better than pseudo 1st order kinetics. The effective diffusion coefficients of lead ion by synthetic zeolites were ten times higher than the zeolite A synthesized from coal fly ash.

Key Words : Scoria, Synthetic zeolite, Lead, Adsorption

1. 서론

중금속을 제거 또는 회수하기 위한 경제적이고 효과적인 기술 개발이 환경오염 방지와 부존자원의 재활용 견지에서 절실히 요구되고 있다. 중금속으로 오염된 물의 처리방법으로는 전기투석이나 침전법, 흡착법, 용매추출법, 역삼투압법 및 이온교환법 등이 알려져 있다(성, 1996). 중금속 제거를 위한 재래식 공정은 대부분이 전처리 공정이 필요하고 2차 오염이 발생하는 문제를 안고 있으며, 이온교환법 등은 고가이고

공정의 운영비용이 많이 소요되는 단점이 있다. 따라서 최근 이들 공정의 문제점을 해결하고 타 공정에 비해 경제적으로 유리한 흡착공정이 대안으로 제시되고 있다. 이 중 활성탄, 점토류, 그리고 자연에 존재하는 광물인 천연 제올라이트와 합성 제올라이트 등을 이용한 고효율 흡착제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

일반적으로 흡착제의 구비조건은 무게가 가볍고 쉽게 파괴되지 않을 정도의 강도를 가져야 할 뿐만 아니라, 충분한 표면적이 있어야 하고, 가격이 저렴해야 한다. 현재 상업적으로 널리 사용되고 있는 흡착제로는 활성탄, 실리카겔, 활성알루미나 등이 있으나, 흡착처리 능력이 우수함에도 불구하고, 가격이 고가이기 때문에 대량소비가 되지 않고 특수한 경우에만 이용되

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

고 있다(Lee와 Suh, 1996). 제올라이트는 순수한 형태로 얻어지는 천연 제올라이트와 합성 제올라이트로 나눌 수 있다. 제올라이트를 환경오염물질 정화에 사용된다면 그 수요량이 막대하기 때문에 순수한 합성 제올라이트는 경제성이 없고, 천연 제올라이트를 사용하거나 천연 점토광물이나 석탄회 등을 제올라이트로 전환시켜 사용할 수 있다. 그러나 천연제올라이트는 종류가 다양하지 않을 뿐 아니라 산출량도 크지 않고, 또한 천연적으로 만들어졌기 때문에 결정 결함구조 또는 이물질로 막혀있는 경우가 많아 이를 산이나 알칼리 처리 등 화학처리를 하지 않으면 흡착능이나 이온 교환성도 떨어지기 때문에(Kam 등, 1999), 외국에서는 화력발전소의 석탄회, 카올린 및 화산유리질 물질 등에 알칼리를 처리하여 제올라이트를 합성하는 연구가 진행되어 왔으며(Henmi, 1987; Okada, 1991), 국내에서는 석탄회를 이용하여 제올라이트를 합성한 결과 등이 보고되고 있다(Kim 등, 1997).

스코리아는 제주도 전지역 특히 기생화산 지역에 널리 산재해 있는 천연 부존자원으로 화산의 폭발시 분출된 다양한 물질 가운데 다공질의 화산암, 화산모래 기타 화산재 등이 혼합되어 이루어진 약알카리성의 화산성토이다. 이의 단위용적당 중량은 0.65~0.75 g/cm³으로 모래의 1.60~1.70 g/cm³에 비해 가벼운 매질이며, 흡수율도 17.7~32.5%로 모래의 0~2%와 비교하여 상당히 높으며, 쉽게 파괴되지 않을 정도의 강도를 지니고 있으며(윤, 1991), 또한 미생물 또는 다른 물질이 부착할 수 있는 충분한 표면적을 지니고 있다(조, 1999). 그리고 가격이 저렴하므로 일반적인 흡착제의 구비조건을 충족시킬 수 있을 것으로 판단되거나 폐수 중의 중금속 등 다양한 오염물질 제거에 많이 활용되고 있는 천연 제올라이트 등 다른 흡착제와 비교해서 중금속 흡착능이 현저히 낮기 때문에 흡착제로 스코리아를 사용하기에 어려운 실정이다(Kam 등, 1999). 그러나 스코리아는 실리카와 알루미늄의 함량이 60% 이상으로 비교적 높으므로(윤, 1991; 조, 1999) 제올라이트 합성이 가능할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 제주도에 널리 산재해 있는 천연 부존자원인 스코리아를 원료로 하여 반응조건에 따라 합성된 수 종류의 제올라이트를 이용하여 폐수 중의 납(Pb) 이온의 제거능을 검토하였다. 합성 제올라이트

의 종류에 따른 제거능을 회분식 반응기를 사용하여 조사하고, 흡착등온식 및 흡착속도를 검토하였다.

조사된 실험 결과로부터 Pb 이온 제거 파라미터를 산출하여 스코리아로부터 합성된 제올라이트의 폐수 중의 Pb 이온의 제거에서 활용 가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 채취한 스코리아 중 중금속 흡착능이 가장 우수한 제주도 봉개동에서 채취한 스코리아(Kam 등, 2002)를 원료로 하여 Na-P1, Sodalite(SOD), Analcime(ANA), Nepheline hydrate(JBW) 및 Cancrinite(CAN)의 5종류의 제올라이트를 전보(Jeon 등 2004)에서 합성하였으며, 각 제올라이트의 합성조건은 Table 1과 같다. 합성한 제올라이트는 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척하고, 이것을 105°C에서 일정시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후, 입자 크기를 200/270 mesh의 크기로 분류하여 사용하였으며, 이 때 평균 입경은 0.018 mm이었다.

중금속 용액의 제조는 Aldrich사 제품의 Pb(NO₃)₂를 사용하여 탈이온 증류수로 Pb 이온에 대해 10 mM로 조제한 후 각각 0.05~0.5 mM로 희석하여 사용하였다. Pb 이온 농도는 원자 흡광광도계(GBC 904AA)로 217.0 nm에서 분석하였다.

Table 1. Conditions for the synthesis of zeolites from scoria

Synthetic zeolites	Conditions	
	Conc. of NaOH	Temp.
Na-P1	1~2 M	100~120°C
SOD	4 M and less	100~150°C
ANA	1~2 M	130°C and over
JBW	3 M	140°C and over
CAN	4 M and over	160°C and over

2.2. 실험방법

스코리아 및 합성한 제올라이트의 양이온 치환용량(CEC)은 1 M CH₃COONH₄법(Page, 1985)으로 측정하였고, Pb 이온 흡착실험은 회분식으로 수행하였

다. 즉, 1 L 삼각 플라스크에 0.05~0.5 mM의 Pb 이온 용액 500 mL를 넣은 후 여기에 일정량의 합성 제올라이트를 넣고 교반하면서 일정 시간 간격으로 2 mL의 시료를 취하여 이를 원심분리기(VS-4000)를 이용하여 4000 rpm 이상에서 10분 동안 원심분리한 후 상등액을 분석에 사용하였다. 이 때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 20℃의 일정온도로 유지시켰으며, 일정 시간에 따라 농도변화를 측정하여 아래의 식에 의해 흡착량을 구하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{1000M} \quad (1)$$

여기서 q_t 는 시간 t 에서 합성 제올라이트 단위 무게당 흡착 제거되는 Pb 이온의 양(mmol/g), C_0 는 Pb 이온의 초기 농도(mM), C_t 는 시간 t 에서 용액 내 Pb 이온의 농도(mM), V 는 용해된 Pb 이온 용액의 부피(mL), M 는 합성 제올라이트의 무게(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 제올라이트의 양이온 치환용량 비교

본 연구에서 스킨아로부터 합성한 5종류의 제올라이트에 대해 측정된 CEC를 Table 2에 나타내었다. 합성 제올라이트의 CEC는 CAN의 경우 112.3 meq/100 g이나, JBW, ANA, SOD 및 Na-P1은 147.1~162.5 meq/100 g으로 스킨아 경우의 6.1 meq/100g(Kam 등, 2002)에 비해 약 25배 이상의 높은 값을 보였다. 따라서 합성 제올라이트는 스킨아에 비해 높은 중금속 흡착능을 나타낼 것으로 사료된다.

Table 2. Cationic exchange capacity (CEC) of zeolites synthesized from scoria

Adsorbent	CEC (meq/100 g)
CAN	112.3
JBW	147.1
ANA	151.6
SOD	157.5
Na-P1	162.5

3.2. 합성 제올라이트의 Pb 이온 흡착평형 및 흡착능 비교

스킨아로부터 합성한 제올라이트인 Na-P1, CAN, ANA, JBW 및 SOD의 Pb 이온 제거능을 비교하기 위하여 Pb 이온의 초기농도를 0.2 mM로 하여 실험을 행하여 시간에 따른 흡착량의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 시간이 경과함에 따라 Pb 이온의 흡착량은 증가하다가 약 45~60분 이후에는 거의 평형에 도달하였다. 송 등(1998)의 천연 제올라이트를 이용한 NH_4^+ 이온의 흡착실험에서 흡착평형시간이 약 5시간 소요되었다는 결과에 비해서는 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 그림에는 나타나지 않았으나 본 연구에 사용된 다른 Pb 농도(0.05~0.5 mM)에 대해서도 비슷한 경향을 보였다. 또한 Fig. 1에서 그래프의 형태를 보면 흡착과정은 3개의 영역으로 나누어 생각할 수 있다. 첫 번째 영역에서는 흡착제인 합성 제올라이트의 표면에 중금속 이온들이 빠르게 부착되고, 두 번째 영역에서는 흡착제 내부 확산에 의해 느려지며, 세 번째 영역에서는 흡착평형에 도달하는 것으로 볼 수 있다. 그리고 합성 제올라이트들의 Pb 이온 제거능은 Na-P1>SOD>ANA>JBW>CAN의 순으로 감소하였다. 이 결과는 3.3에서 언급하는 바와 같이 각 합성 제올라이트에 대한 양이온 치환용량(CEC)과 같은 경향이였다.

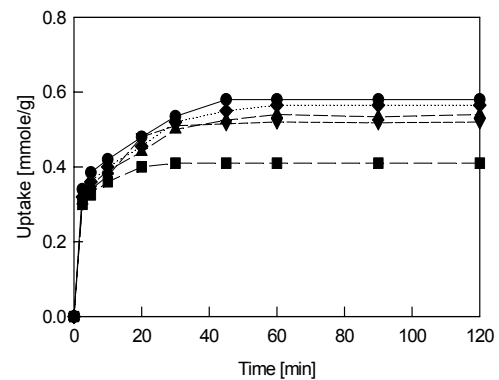


Fig. 1. Lead ion uptake profiles by each synthetic zeolite (Pb conc.: 0.2 mM, zeolite weight: 0.1 g/500 mL, particle size: 200/270 mesh, ●: Na-P1, ■: CAN, ▲: ANA, ▼: JBW, ◆: SOD).

3.3. 흡착 평형관계식

본 실험에서 사용한 합성 제올라이트에 의한 Pb 이온의 회분식 흡착실험에서 평형 관계식을 얻기 위하여 Freundlich 모델식과 Langmuir 모델식에 적용하여 검토하였다.

Freundlich 모델식은 다음과 같이 나타내어진다.

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서 K와 n은 각각 흡착용량과 흡착강도를 나타내는 Freundlich 상수이다. 위 식의 양변에 자연로그를 취하면 다음과 같이 표현되며, $\ln q_e$ 와 $\ln C_e$ 를 도시하면, K와 n을 구할 수 있다.

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

Langmuir 모델식은 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (4)$$

여기서 q_{\max} 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며, b는 Langmuir 상수이다.

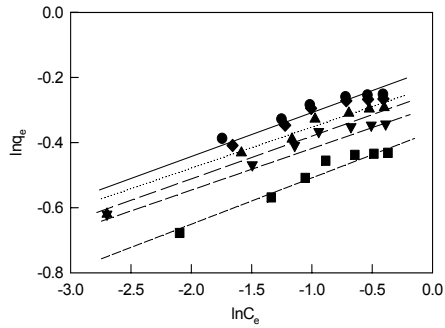
이 식을 다시 정리하면 다음과 같이 표현되며, $1/q_e$ 를 $1/C_e$ 에 대하여 도시하면 q_{\max} 와 b가 구해진다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (5)$$

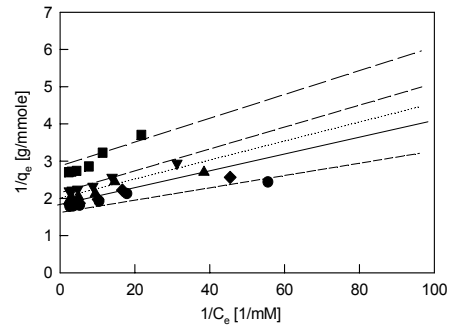
실험적으로 흡착 평형관계를 구하기 위하여 Pb 이온의 농도는 0.05~0.5 mmol/L로 변화시키고, 용액의 pH는 4, 5 및 pH를 조정하지 않은 상태에서 평형 흡착 실험을 수행하였다. 합성 제올라이트의 종류에 따른 Pb 이온의 흡착 실험결과를 식 (3)의 Freundlich 식과 식 (5)의 Langmuir 식에 적용하여 각각 Fig. 2와 3에 나타내었고, 얻어진 상수값들을 Table 3에 나타내었다.

pH를 조정하지 않은 Pb 이온 용액의 pH는 5.4~5.2 였으나 합성 제올라이트를 넣자마자 pH는 합성 제올라이트의 종류에 따라 약간의 차이는 있지만 6.2~5.6의 범위로 크게 증가하였고, 중금속 제거 평형 후에는 6.4~5.8의 범위로 더욱 증가하였다. 이는 합성 제올라이트 골조내의 중금속 이온과 용액중의 Pb 이온과의 이온 교환 이온에 의해 유래된 염기성이 높은 Na^+ 등에 의한 것으로 사료된다. Fig. 2와 3 및 Table 3의 r^2 에서 보여지는 바와 같이 합성 제올라이트에 의한 Pb 이온의 제거는 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 표현할 수 있으나 Freundlich식이 나은 적합성을 보임을 알 수 있었다. 합성 제올라이트에 의한 중금속 이온의 흡착용량(K) 및 최대 흡착량(q_{\max})은 pH가 증가할수록 증가하였으며, 합성 제올라이트사이에서는 pH에 관계없이 $\text{Na-P1} > \text{SOD} > \text{JBW} > \text{ANA} > \text{CAN}$ 의 순이었다. 이 결과는 3.2에서 언급한 바와 같이 각 합성 제올라이트에 대한 CEC 값 162.5, 157.5, 151.6, 147.1, 112.3 meq/100 g과 같은 경향이였다. 즉 합성 제올라이트의 CEC가 클수록 Pb 이온의 흡착용량 및 최대 흡착량은 증가하였다.

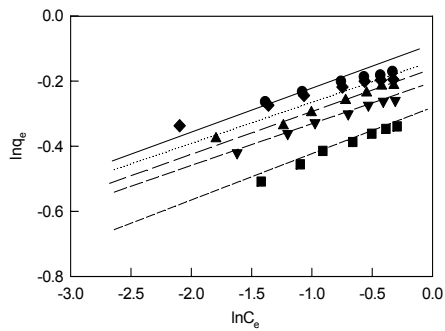
Pb 이온 용액의 pH에 따른 각 합성 제올라이트의 제거능을 살펴보면 pH를 조정하지 않은 용액이 pH 4, 5 용액에 비해 흡착용량(K)은 CAN의 경우 1.20배, 1.02배, JBW의 경우 1.19배, 1.03배, ANA의 경우 1.15배, 1.03배, SOD의 경우 1.18배, 1.04배, Na-P1의 경우 1.19배, 1.06배 높았으며, 최대 흡착량(q_{\max})은 CAN의 경우 1.31배, 1.02배, JBW의 경우 1.33배, 1.04배, ANA의 경우 1.32배, 1.05배, SOD의 경우 1.22배, 1.06배, Na-P1의 경우 1.25배, 1.04배 높았다. 합성 제올라이트의 종류에 따른 K와 q_{\max} 를 pH를 조정하지 않은 용액에서 비교하여 보면 Na-P1는 CAN, JBW, ANA, SOD와 비교하여 각각 1.43배와 1.49배, 1.21배와 1.25배, 1.09배와 1.13배, 1.04배와 1.06배 높은 값을 보였다.



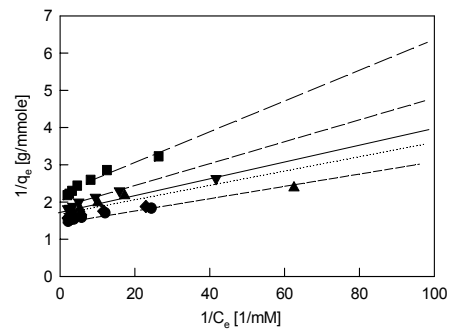
(a) pH 4



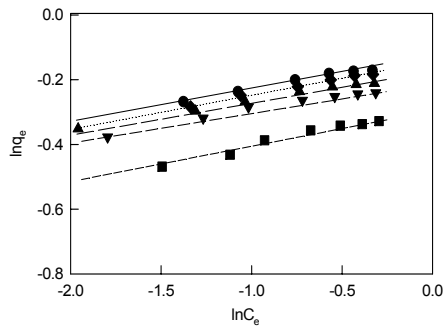
(a) pH 4



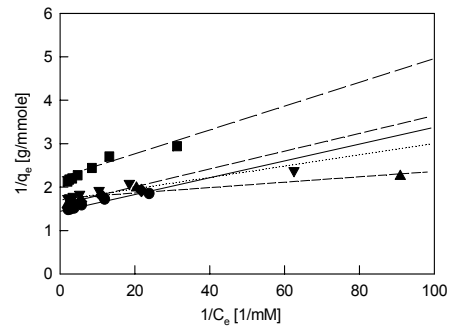
(b) pH 5



(b) pH 5



(c) Nonadjusted pH



(c) Nonadjusted pH

Fig. 2. Freundlich isotherms of lead ion for each of synthetic zeolites at pH 4, 5, and nonadjusted pH (zeolite weight: 0.1 g/500 mL, particle size : 200/270 mesh, ●: Na-P1, ■: CAN, ▲: ANA, ▼: JBW, ◆: SOD).

Fig. 3. Langmuir isotherms of lead ion for each of synthetic zeolites at pH 4, 5, and nonadjusted pH (zeolite weight: 0.1 g/500 mL, particle size : 200/270 mesh, ●: Na-P1, ■: CAN, ▲: ANA, ▼: JBW, ◆: SOD).

Table 3. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the adsorption of lead ion by synthetic zeolites at pH 4, 5 and nonadjusted pH

Zeolite	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	K	1/n	r ²	q _{max}	b	r ²
CAN						
pH 4	0.44	0.15	0.9613	0.36	173.27	0.9312
pH 5	0.52	0.15	0.9908	0.46	51.46	0.9472
nonadjusted pH	0.53	0.12	0.9820	0.47	77.50	0.9459
JBW						
pH 4	0.53	0.12	0.9770	0.42	637.38	0.9213
pH 5	0.61	0.13	0.9920	0.54	92.21	0.9207
nonadjusted pH	0.63	0.09	0.9766	0.56	172.29	0.9288
ANA						
pH 4	0.61	0.15	0.9772	0.47	523.44	0.9269
pH 5	0.68	0.12	0.9859	0.59	119.33	0.9159
nonadjusted pH	0.70	0.09	0.9941	0.62	260.38	0.8494
SOD						
pH 4	0.62	0.11	0.9603	0.54	132.94	0.9154
pH 5	0.70	0.09	0.9858	0.62	294.38	0.9008
nonadjusted pH	0.73	0.10	0.9913	0.66	75.98	0.9597
Na-P1						
pH 4	0.64	0.11	0.9604	0.56	145.47	0.9405
pH 5	0.72	0.09	0.9897	0.67	96.87	0.9597
nonadjusted pH	0.76	0.10	0.9846	0.70	84.09	0.9551

3.4. 흡착속도식

흡착공정의 합리적인 설계를 위해서는 흡착평형에 관한 연구와 더불어 흡착속도도 고려되어야 하는데, 본 연구에서는 유사 1차 속도 모델(pseudo-first-order kinetic model), 유사 2차 속도 모델(pseudo-second-order kinetic model)을 적용하여 그 적합성을 살펴보았다.

흡착속도식의 가장 간단한 표현은 흡착속도를 다음과 같이 흡착용량에 대해 유사 1차 속도모델식으로 나타내는 것이다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

여기서 k_1 은 유사 1차 속도 상수이고, q_t 는 흡착시간 t 에서의 흡착량, q_e 는 평형흡착량이다. 식 (6)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

여기서 t 에 대해 $\ln(q_e - q_t)$ 를 도시하면, k_1 을 구할 수 있다.

유사 2차 속도모델식은 다음의 형태로 표현된다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

여기서, k_2 는 유사 2차 속도 상수이며, 식 (8)을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

여기서, t 에 대해 $\frac{t}{q_t}$ 를 도시하면 기울기로 부터 q_e 를, 절편으로 부터 k_2 를 구할 수 있다.

Fig. 4는 회분흡착실험을 통해 얻은 Fig. 1의 결과를 식 (7)의 유사 1차 속도 모델에 적용하여 나타낸 것이고, Fig. 5는 식 (9)의 유사 2차 속도 모델식에 적용하여 나타낸 것이며, 이들 그림으로부터 구한 파라미터 값들은 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보듯이 합성 제올라이트들에 의한 Pb 이온의 흡착속도는 유사 2차 속도식에 보다 만족하는 결과를 보임을 알 수 있고, 이 때 속도상수 k_2 는 앞에서 언급한 합성 제올라이트 사이의 Pb 이온 흡착능과 역의 관계를 보임을 알 수 있었다.

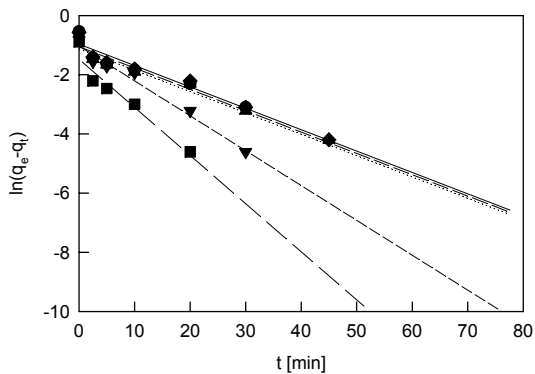


Fig. 4. Pseudo-first-order kinetics for the adsorption of lead ion by each synthetic zeolite (●: Na-P1, ■: CAN, ▲: ANA, ▼: JBW, ◆: SOD).

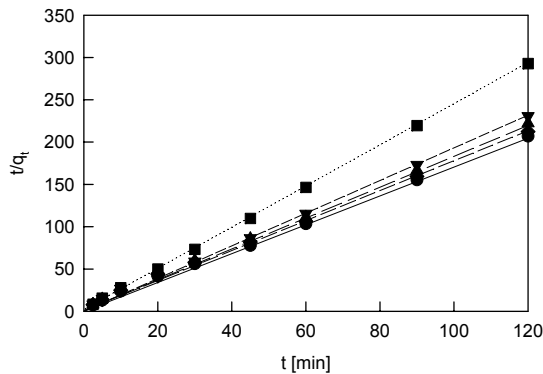


Fig. 5. Pseudo-second-order kinetics for the adsorption of lead ion by each synthetic zeolite (●: Na-P1, ■: CAN, ▲: ANA, ▼: JBW, ◆: SOD).

Table 4. Kinetic parameters obtained from the adsorption of lead ion by each synthetic zeolite

Synthetic zeolite	1st order		2nd order	
	$k_1(1/min)$	r^2	$k_2(g/mg.min)$	r^2
Na-P1	0.0702	0.8979	0.4754	0.9992
CAN	0.1647	0.9334	2.6202	0.9999
ANA	0.0701	0.9573	0.5379	0.9993
JBW	0.1196	0.9720	0.8151	0.9994
SOD	0.0707	0.9602	0.4848	0.9991

3.5. 유효확산계수

합성 제올라이트 입자 내에는 작은 세공에서 큰 세공에 이르기까지 여러 가지 세공이 있으며, 이들의 물리적, 화학적 성질은 입자내 전역에서 일정하다고 보기는 어려우며, 국소적 값은 각기 다르다. 이 경우 물질 이동기구가 대단히 복잡하므로 일반적으로 합성 제올라이트를 균일한 물질로 가정하고 그와 같은 조건에서 얻어지는 확산계수를 유효확산계수라고 하며, 이는 입자의 기공도, 기공의 지름, 굴곡도 및 확산물질의 성질에 좌우된다. Helfferich(1995)와 Vermeulin(1953)은 세공확산이 율속단계인 경우에 아래의 식(10)으로부터 입자내 유효확산계수 D_e 를 근사적으로 구할 수 있다고 하였다.

$$\ln[1 - (q_t/q_e)^2] = -(\pi^2 D_e / R^2)t \quad (10)$$

여기서 R은 합성 제올라이트의 입자반경을 나타내며, 여기서 $\ln[1 - (q_t/q_e)^2]$ 를 t에 대하여 도시하면 기울기로부터 유효확산계수 D_e 가 구해진다.

Fig. 1의 결과를 식 (10)에 적용하여 구한 결과를 Fig. 6에 도시하였고, 이 그림의 기울기로부터 계산된 유효확산계수 D_e 를 Table 5에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 r^2 의 값은 대부분 0.9이상으로 비교적 식(10)에 잘 적용됨을 알 수 있었고, 합성 제올라이트에 의한 D_e 은 Pb 이온에 대하여 $3.22 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec} \sim 6.92 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 범위를 보였는데, 이는 석탄 비산재로부터 합성된 제올라이트A의 중금속 이온의 D_e 의 값 약 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (오, 1999) 보다 약 10배 높은 값을 보였다.

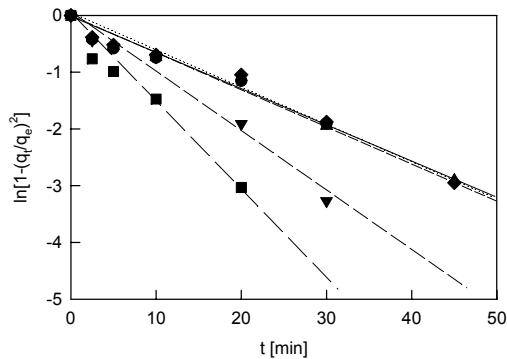


Fig. 6. Relationships of $\ln\{1-(q_t/q_e)^2\}$ and t for the removal of lead ion by each synthetic zeolite (zeolite weight: 5.0 g/500 mL, heavy metal concentration: 0.2 mM, particle size: 200/270 mesh, ●: Na-P1, ■: CAN, ▲: ANA, ▼: JBW, ◆: SOD).

Table 5. Effective diffusion coefficients of lead ion for each synthetic zeolite

Synthetic zeolite	D_e (cm ² /sec) ^{a)}	r^2
Na-P1	3.74×10^{-10}	0.9266
CAN	6.92×10^{-10}	0.953
ANA	3.95×10^{-10}	0.9671
JBW	3.95×10^{-10}	0.9678
SOD	3.22×10^{-10}	0.9612

^{a)}Obtained for the solution containing lead ion concentration of 0.2 mM and 0.1 g of synthetic zeolite with the particle size of 200/270 mesh.

4. 결론

본 연구는 제주도에 다량 산재해 있는 부존 천연 자원인 스킨리아로부터 합성한 Na-P1, Sodalite (SOD), Analcime(ANA), Nepheline hydrate(JBW) 및 Cancrinite (CAN) 등 5종류의 제올라이트를 사용하여 Pb 이온에 대한 흡착능을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

합성 제올라이트들의 Pb 이온 흡착능은 Na-P1>SOD>ANA>JBW>CAN의 순으로 감소하였다. 이러한 결과는 각 합성 제올라이트의 양이온 치환용량 (CEC)과 같은 경향을 보였다. 즉 합성 제올라이트의 CEC가 클수록 높은 Pb 이온 흡착능을 보였다. 합성

제올라이트에 의한 Pb 이온 등온흡착식은 Freundlich 식에 보다 나은 적합성을 보였다. 합성 제올라이트들에 의한 Pb 이온의 흡착속도는 유사 2차 속도식에 보다 만족하는 결과를 보였으며, 이 때 속도상수는 합성 제올라이트 사이의 흡착능과 역의 관계를 보였다. 그리고 합성 제올라이트의 Pb 이온에 대한 유효확산계수는 석탄 비산재로부터 합성한 제올라이트 A에 비해 10배 높게 나타났다.

참고 문헌

- 성낙창, 김은호, 김정권, 김형석, 1996, 굴껍질을 이용한 도금폐수의 중화 및 중금속이온 제거, 한국환경위생학회지, 22(3), 81-87.
- 송창수, 김희준, 정태학, 1998, 천연제올라이트의 암모늄이온교환에 미치는 입자 크기 및 온도영향에 관한 연구, 대한상하수도학회지, 12(3), 75-80.
- 오영한, 1999, 석탄 비산재로부터 제올라이트 A의 합성과 합성 제올라이트의 중금속 흡착 특성, 석사학위논문, 서울시립대학교.
- 윤정수, 1991, 북제주군 지역 기생화산(오름)에 관한 학술조사 보고서, 북제주군.
- 조영우, 1999, 제주 Scoria의 중금속 흡착특성, 산업대학원 석사학위논문, 제주대학교.
- Henmi, T., 1987, Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment, Clay Sci., 6, 277-282.
- Helfferich, F., 1995, Ion Exchange, Dover Publications Inc., New York.
- Jeon, B. E., Ahn, B. J., Chang, W. H., Kam, S. K., Lee, M. G., 2004, Zeolitic conversion of Cheju scoria, J. Ind. Eng. Chemistry, 10(4), 618-622.
- Kam, S. K., Kim, D. S., Lee, M. G., 1999, Comparison of removal performance of divalent heavy metals by natural and pretreated zeolites, J. Kor. Environ. Sci., 8(3), 399-409.
- Kam, S. K., Hyun, S. S., Lee, M. G., 2002, Adsorption characteristics of copper and lead ions by Jeju scoria, J. Korean Soc. Environ. Eng., 24(1), 57-69.
- Kim, W. B., Jung, S. H., Ahn, B. J., 1997, Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash, J. Ind. Eng. Chem., 3(3), 185-190.
- Lee, M. G., Suh, K. H., 1996, Study on adsorption of heavy metal ions by Cheju scoria, J. Environ. Sci.,

- 5(2), 195-210.
- Okada, Y., 1991, Synthesis of zeolite using fly ash on closed system, *Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutri.*, 62, 1-10.
- 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.
- Vermeulen, T., 1953, Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1664-1670.