

제주 스킨아로부터 합성된 Na-P1 제올라이트에 의한 2가 중금속 이온의 제거특성

감상규¹⁾ · 현성수²⁾ · 이민규*

부경대학교 화학공학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과, ²⁾제주특별자치도 보건환경연구원
(2011년 8월 22일 접수; 2011년 9월 8일 수정; 2011년 9월 27일 채택)

Removal of Divalent Heavy Metal Ions by Na-P1 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 22 August, 2011; revised 8 September, 2011; accepted 27 September, 2011)

Abstract

The removal performances of divalent heavy metal ions (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} and Mn^{2+}) were studied using the Na-P1 zeolite synthesized from Jeju scoria in the batch and continuous fixed column reactor. The uptakes of heavy metal ions by synthetic Na-P1 zeolite decreased in the order of $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ based on the selectivity of each ion to ionic exchange site of Na-P1 zeolite for single and mixed solutions in batch or continuous fixed column reactor. For mixed solution, each heavy metal ion uptake was lower than that in single solution, and especially the uptake for Mn^{2+} decreased greatly. In batch reactor, the uptakes of heavy metal ions by synthetic Na-P1 zeolite were described by Freundlich or Langmuir equation, but they followed the former better than the latter. In continuous fixed column reactor, the maximum ion exchange capacity obtained for each of heavy metal ions, was about 90% of that in batch reactor. The uptakes of heavy metal ions by synthetic Na-P1 zeolite increased with the increase of initial heavy metal concentration and solution pH, and the decrease of the amount and particle size of synthetic zeolite.

Key Words : Scoria, Synthetic Na-P1 zeolite, Divalent heavy metals, Adsorption

1. 서론

제올라이트는 기체 또는 액체의 건조제, 가축사료, 비료, 살균제, 건조제 등의 혼합제, 이온교환능을 이용한 경수의 연화제 그리고 각종 화학반응에서의 촉매 등에 이용되고 있으며, 또한, 생성되는 환경 오염물질

제거에 활용하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. 즉 산업폐수 중에 함유된 각종 중금속 이온의 제거(Kam 등, 1999; Leppert, 1990; Loizidow 등, 1992; Pansini 등, 1991; Zamzow 등, 1990), 암모늄 이온의 제거(송 등, 1998a, 1998b; Bernal 과 Lopez, 1993), 질소, 인 제거(유 등, 1997), H_2S , CO_2 , SO_x 및 NO_x 등 가스상 기체의 제거(Aiello 등, 1980; Zhang 등, 1993), 핵발전소에서 배출되는 ^{137}Cs , ^{90}Sr 의 제거(Kam 등, 2003; Mimura 등, 1992) 등 많은 연구가 수행되어 환경 오염물질 제거에 응용되고 있다. 이와 같이 제올라이트

*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

는 다양한 용도로 환경 오염물질 정화에 사용되고 있고, 또한 그 수요량이 막대하기 때문에 천연 제올라이트를 사용하거나 또는 천연 점토광물이나 석탄회 등을 제올라이트로 전환시켜 사용할 수 있다.

제올라이트의 구조는 4각, 6각 또는 8각의 면체들이 규칙적으로 배열되어 세공(cage)과 긴 터널을 만들고 있으며, 종류에 따라 구조 및 실리콘과 알루미늄의 비가 달라서 그것들이 가진 성질은 조금씩 다르나, 균일한 세공과 이온교환 능력 등은 모든 제올라이트가 가지고 있는 공통적인 성질이다. Na-P1은 8각, 4각의 면체들로 구성되어 있으며, 큰 세공의 크기가 3.7~4.8 Å로 크기도 클 뿐만 아니라 규칙적으로 배열된 큰 터널이 한 면이 아니라 두 개의 면으로 되어있어 한 구멍이 막히게 되어도 다른 통로로 통하여 막힘이 없어 다른 것에 비해 효율이 좋으며, 세제공장에서 센물을 단물로 바꾸는데 사용하고 있는 A형 제올라이트 보다 그 효능성이 좋은 것으로 보고되고 있다(전, 1999).

스코리아는 화산쇄석의 일종으로 화산이 폭발하였을 때 분출된 여러 물질 가운데서 다공질의 화산쇄, 화산사, 기타 화산회 등이 융합하여 이루어진 화산토로 알려져 있으며, 특히 제주도 기생화산 전역에 걸쳐 산출되고 있다. 스코리아는 가볍고 쉽게 파괴되지 않을 정도의 강도를 지니고 있으며, 또한 미생물 등 다른 물질이 부착할 수 있는 충분한 표면적을 가지고 있고 가격이 저렴하므로 일반적인 흡착제의 구비조건을 갖고 있으나 다른 흡착제와 비교해서 오염물질 제거능이 낮은 것으로 보고되고 있다(조, 1999; Kam 등, 1999). 그러나 스코리아는 화학적 특성에서 실리카와 알루미늄 함량이 60% 이상으로 비교적 높으므로(윤, 1991; 조, 1999) 이를 알칼리 처리하여 오염물질 제거능이 우수한 Na-P1 등 제올라이트를 합성할 수 있었다(전 등, 1999).

본 연구에서는 제주 스코리아를 원료로 하여 합성한 Na-P1 제올라이트를 이용하여 폐수 중의 2가 중금속의 제거능을 검토하였다. 수종의 중금속에 대해 중금속 종류에 따른 제거능과 중금속 제거에 미치는 영향인자인 중금속의 초기농도, pH, 합성 제올라이트의 양과 입자크기, 혼합 중금속 등의 영향을 회분식 반응기와 연속식 반응기를 사용하여 조사함으로써 스코리

아로부터 합성된 Na-P1 제올라이트의 폐수 중의 중금속 제거에서 활용 가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

전보(Kam 등, 2002)에서 서귀포시 안덕면 동광리에서 채취한 스코리아를 원료로 하여 NaOH 농도 1~2 M, 온도 100~120°C에서 합성한 Na-P1 제올라이트를 흡착제로 사용하였다. 합성한 제올라이트는 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척하고, 이것을 105°C에서 일정시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후, 일정 크기로 분류하여 사용하였다. 합성된 Na-P1 제올라이트를 1 M CH₃COONH₄법(Page, 1985)으로 측정된 양이온 치환용량(CEC)은 235 meq/100 g였다.

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의 Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O, Mn(NO₃)₂·6H₂O, Sr(NO₃)₂를 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였다. 중금속 용액의 제조는 탈이온 증류수로 각 중금속 이온에 대해 10 mM로 조제한 후 각각 0.05~0.5 mM로 희석하여 사용하였다. 중금속 농도는 원자 흡광광도계(GBC 904AA)로 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Sr²⁺ 및 Mn²⁺에 대해 각각 217.0 nm, 324.7 nm, 228.8 nm, 460.7 nm 및 279.5 nm에서 분석하였으며, Sr²⁺에 대해서는 이온화 영향을 방지하기 위해 2000 µgK/mL를 함유하는 KCl 용액을 시료 및 표준액에 첨가하여 분석하였다.

2.2. 실험방법

실험은 회분식 실험과 연속식 실험을 수행하였으며, 회분식 실험은 1 L 삼각 플라스크에 농도가 0.05~0.5 mM인 각 중금속 용액 500 mL를 넣은 후 여기에 일정량의 합성 제올라이트를 넣고 교반하면서 수행하였다. 일정 시간 간격마다 시료를 취하여 원심분리기(VS-4000)를 이용하여 4000 rpm 이상에서 10분 동안 원심분리한 후 상정액을 중금속 농도 분석에 사용하였다. 이 때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 20°C의 일정온도로 유지시켰으며, 시간에 따른 농도변화를 측정하여 평형에 도달하였을 때 실험을 종료하였다.

중금속 이온제거에 미치는 pH의 영향을 살펴보기 위해 0.2 mM의 각 중금속이온 용액에 HNO₃/NaOH

용액으로 pH를 2, 3, 4, 5, 6 및 7로 조정하여 금속수산화물 침전이 생기지 않는 pH 범위에서 실험을 행하였다.

연속식 실험에 사용된 칼럼은 내경이 0.75 cm, 길이가 약 15 cm 되는 유리관을 사용하였고, 충전된 합성 제올라이트 Na-P1의 위, 아래에는 유리섬유를 같이 용액이 균일하게 흐를 수 있도록 하였다. 유입 원수는 peristaltic 펌프에 의해 상향류 방식으로 유입시키고, 유출액 중의 중금속 농도를 일정 시간 간격으로 취하여 분석하였다.

실험 조건은 Na-P1의 층 높이를 2.5 cm, 중금속 이온의 농도를 0.1 mM, 유속은 0.6 L/hr로 하여 실험을 행하였다.

중금속 이온의 평형 제거량 계산 방법은 식(1)과 같이 하였다.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{1000M} \quad (1)$$

여기서 q_e 는 합성 제올라이트 단위 중량당 제거되는 중금속 이온의 평형 제거량(mmole/g), C_o 는 중금속 이온의 초기 농도(mM), C_e 는 중금속 이온제거 평형 후 용액 중 잔류 중금속 이온의 농도(mM), V 는 중금속 이온 용액의 부피(mL), M 는 합성 제올라이트의 중량(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회분식 실험결과

3.1.1. 접촉시간의 영향

각 중금속 이온의 초기농도를 0.2 mM로 하고, 합성 제올라이트 Na-P1 0.1 g을 가한 후 회분식으로 운전하면서 시간에 따른 흡착량의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 합성 제올라이트에 의한 각 중금속이온들의 흡착은 약 45분 이후에는 거의 평형에 도달하였으며, 이는 송 등(1998b)의 천연 제올라이트를 이용한 NH_4^+ 이온의 흡착실험에서 흡착평형시간이 약 5시간 소요되었다는 결과에 비해서 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 그림에는 나타나지 않았으나 본 연구에 사용된 다른 중금속 이온 농도(0.05 ~ 0.5 mM)에 대해서도 비슷한 경향을 보였다.

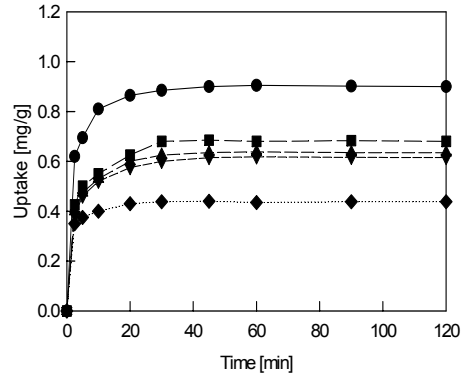


Fig. 1. Uptake of each heavy metal ion by Na-P1 with time (heavy metal conc.: 0.2 mM, zeolite weight: 0.1 g/500 mL, particle size: 200/270 mesh, ●: Pb^{2+} , ■: Cu^{2+} , ▲: Cd^{2+} , ▼: Sr^{2+} , ◆: Mn^{2+}).

3.1.2. 중금속 이온 농도의 영향

Fig. 2는 각 중금속 이온의 농도를 0.05 ~ 0.5 mM로 변화시킨 경우에 각 중금속 이온들의 평형 흡착량을 살펴본 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 각 중금속이온들의 초기 농도가 높을수록 제올라이트에 의해 제거되는 평형 흡착량은 증가하는데, 이는 중금속 이온들의 초기 농도가 증가 할수록 중금속 용액으로부터 흡착제 표면으로의 물질전달 추진력인 농도구배가 커지기 때문으로 사료된다. 그리고 중금속 이온 사이에서 평형 흡착량은 Pb^{2+} 의 경우가 가장 높은 것으로 나타났으며, $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순이었다. 이는 합성 제올라이트의 골조내의 제거부위와 중금속 이온간의 선택성에 기인되는 것으로 사료된다. 이 결과는 천연 제올라이트에 의한 중금속 이온 제거능은 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 감소하였다는 Kam 등(1999)의 보고, 스킨리아에 의한 중금속 이온 흡착량은 $Pb^{2+} > Cu^{2+}$, $Cr^{3+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 강조하였다는 조(1999)의 보고, 석탄 비산재로부터 합성한 제올라이트에 의한 중금속 이온 제거능은 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+}$ 의 순으로 감소하였다는 오(1999)의 보고와 일치하였다. 따라서 Pb^{2+} 이온의 높은 제거량은 합성 제올라이트 골조내의 제거부위에 대한 높은 선택성에 기인되며, Mn^{2+} 은 다른 이온들에 비해 낮다는 것을 보여준다.

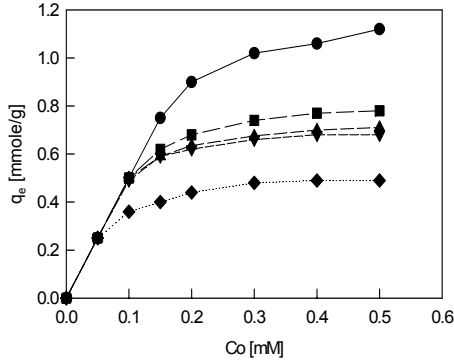


Fig. 2. Comparison of heavy metal ion uptakes with initial solution concentration by Na-P1 (zeolite weight: 0.1 g/500 mL, particle size: 200/270 mesh, ●: Pb²⁺, ■: Cu²⁺, ▲: Cd²⁺, ▼: Sr²⁺, ◆: Mn²⁺).

3.1.3. pH의 영향

Fig. 3은 pH 변화에 따른 각 중금속 이온들의 평형 흡착량을 나타낸 것이다. Fig. 3과 같이 pH가 감소할수록 중금속 이온의 제거량은 감소하였고, pH가 증가할수록 높은 흡착량을 나타내었다. 이는 낮은 pH에서 높은 농도로 존재하는 H⁺와 중금속이 합성 제올라이트의 제거 부위에서 경쟁에 의하여 감소되는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 석탄회를 이용한 중금속 흡착 연구에서 용액의 pH가 수산화물이 형성되는 pH에 접근할수록, 즉 pH가 증가할수록 흡착이 잘 된다는 유 등(1997)의 실험 결과와 일치하고 있다.

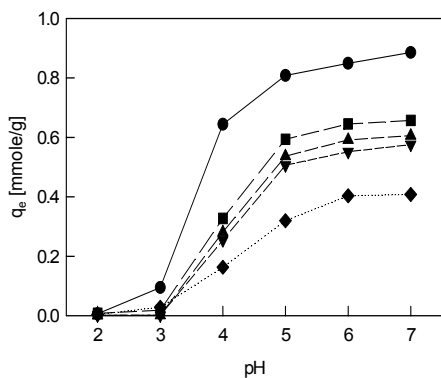


Fig. 3. Effect of pH on the uptakes of heavy metal ions by Na-P1 (zeolite weight: 0.1 g/500 mL, particle size: 200/270 mesh, heavy metal concentration: 0.2 mM, ●: Pb²⁺, ■: Cu²⁺, ▲: Cd²⁺, ▼: Sr²⁺, ◆: Mn²⁺).

3.1.4. 합성 제올라이트의 입자 크기에 따른 영향

Fig. 4는 합성 제올라이트 Na-P1의 입자 크기 (35/80, 100/170 및 200/270 mesh)에 따른 중금속 이온의 평형 제거량을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 입자가 작을수록 중금속 이온의 평형 제거량이 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 입자 크기가 작을수록 표면적이 증가하고 또한 제올라이트 표면에서 세공 내의 제거부위까지 확산 거리가 짧아져서 중금속 이온과의 접촉 기회가 증가하여 평형 제거량이 증가하는 것으로 사료된다.

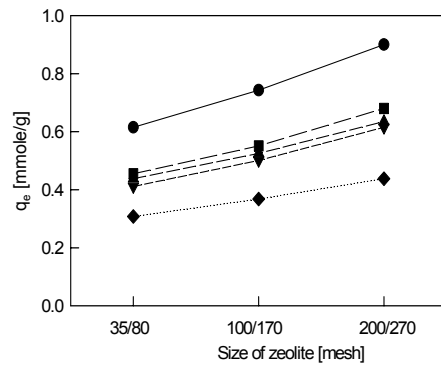


Fig. 4. Effect of particle size on the uptakes of heavy metal ions by Na-P1 (zeolite weight: 0.1 g/500 mL, heavy metal concentration : 0.2 mM, ●: Pb²⁺, ■: Cu²⁺, ▲: Cd²⁺, ▼: Sr²⁺, ◆: Mn²⁺).

3.1.5. 합성 제올라이트의 양에 따른 영향

Fig. 5는 합성 제올라이트 Na-P1의 양(0.05 g, 0.1 g, 0.2 g)에 따른 중금속 이온의 평형 제거량을 나타낸 것이다. 이론적으로는 제올라이트의 양이 증가하더라도 평형에서는 제올라이트 g당 중금속 제거량은 일정해야 할 것으로 생각되지만, 그림에서 보면 합성 제올라이트의 양이 많아질수록 각 중금속 이온의 평형 제거량은 감소하였다. 이는 제올라이트의 양이 많아질수록 표면적이 증가하기 때문에 중금속 이온의 제거효율은 증가하지만(그림에서 표시되지 않음) 단위 부피 내의 제올라이트의 양이 일정량 이상으로 상대적으로 많아짐에 따라 제올라이트간의 거리가 가까워져 중금속 이온에 대해 제거 부위가 공유되거나 제거 부위사이의 상호 방해작용 등에 의해 기인되는 것으로 사료된다.

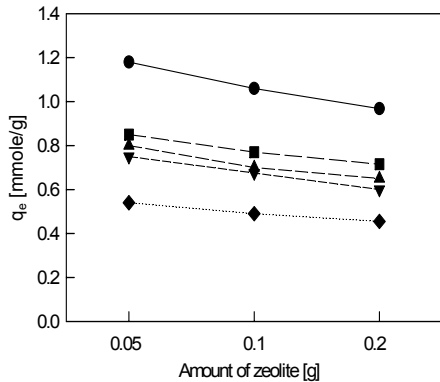


Fig. 5. Effect of zeolite weight on the uptakes of heavy metal ions by Na-P1 (D)(particle size: 200/270 mesh, heavy metal concentration: 0.4 mM, ●: Pb²⁺, ■: Cu²⁺, ▲: Cd²⁺, ▼: Sr²⁺, ◆: Mn²⁺)

3.1.6. 혼합 중금속 용액에서 중금속 이온의 제거능 비교

대부분의 산업 폐수는 다양한 종류의 중금속 이온이 혼합되어 있다. 따라서 이와 같이 여러 중금속 이온이 혼합되어 있는 용액에 대한 제거 특성을 아는 것은 제올라이트를 실제 공정에 응용하는데 있어서 매우 중요하다. 본 연구에서는 중금속 이온 농도가 각각 동일하게 0.2 mM씩 되도록 만든 혼합 용액에 200/270 mesh의 Na-P1 0.1 g을 가하여 구한 각 중금속 이온의 평형 흡착량과 초기 농도가 0.2 mM인 단일 용액에서 구한 각 중금속 이온의 평형 제거량을 비교하여 Table 1에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 혼합 용액에서 중금속 이온의 평형 제거량은 감소하였으며, 제거능이 매우 낮은 Mn²⁺은 크게 감소하였다. 혼합 용액에서 각 중금속 이온의 평형 제거량은 단일 용액에

서와 마찬가지로 Pb²⁺>Cu²⁺>Cd²⁺>Sr²⁺>Mn²⁺의 순이었다. Pb는 단일 용액에서 흡착량이 0.900 mmole/g인데 혼합 용액에서는 0.780 mmole/g으로 감소하였으나, 합성 제올라이트에 의해 흡착된 전체 이온의 양은 1.268 mmole/g으로 단일 용액에 비해 높아짐을 알 수 있었다. 이는 앞서의 초기 농도 변화에서 보여지는 바와 같이 혼합 용액에서 Pb²⁺ 이온의 농도는 단일 용액의 경우와 동일하지만 중금속 이온의 총부하량은 1.0 mM로 5배 증가함에 따라 증가한 것으로 사료된다.

3.1.7. 흡착등온식

합성 제올라이트에 의한 중금속 이온의 흡착을 Freundlich 모델식 및 Langmuir 모델식에 적용하여 검토하였다.

Freundlich 모델식은 불균일한 표면을 가진 흡착제에 잘 적용되며 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = K C_e^{1/n} \tag{2}$$

여기서 K는 이온교환용량을, n은 이온교환세기를 나타내며, 1/n값이 작아지면 친화도가 더 낮아진다는 것을 나타낸다.

위 식의 양변에 대수를 취하면 다음과 같이 표현된다.

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

여기서 양 대수 그래프에 q_e를 C_e에 대하여 도시하면 상수값 K와 n을 구할 수 있다.

Langmuir 모델식은 보통 흡착분자간에 상호작용 없이 단분자 흡착의 가정 하에서 얻어진 식으로서 다

Table 1. Comparison of heavy metal ion uptakes by Na-P1 in the single and mixed solutions

Pb ²⁺		Cu ²⁺		Cd ²⁺		Sr ²⁺		Mn ²⁺		Sum ^{b)}
Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	
0.900	0.780	0.680	0.170	0.635	0.152	0.615	0.138	0.438	0.028	1.268

a) Obtained for the solution containing each heavy metal ion concentration of 0.2 mM and 0.1 g of Na-P1 with the size of 200/270 mesh.

b) Sum of each heavy metal uptake in mixed solution.

음과 같이 표현된다.

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

여기서 q_{max} 는 이론적인 최대 이온교환량을 나타내며, b 는 중금속 이온교환으로 인한 자유도의 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다.

이 식을 다시 정리하면

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

와 같이 되므로, 여기서 $1/q_e$ 를 $1/C_e$ 에 대하여 도시하면 Langmuir 모델식의 상수값 q_{max} 와 b 가 구해진다.

실험적으로 이온교환 평형모델식을 구하기 위하여 실험방법에서 기술한 평형 제거량의 측정방법에 따라 20°C에서 각 중금속 이온의 농도를 0.05~0.5 mM로 변화시킨 후 평형 제거량을 측정하였고, 각 중금속 이온에 대한 실험 결과를 식 (3)의 Freundlich 식과 식 (5)의 Langmuir 식에 적용하여 Fig. 6과 7에 나타내었고, 얻어진 각각의 상수값들을 Table 2에 표시하였다. 그림 및 표의 r^2 에서 보는 바와 같이 합성 제올라이트 Na-P1에 의한 각 중금속 이온의 제거는 Freundlich 식이 보다 나은 적합성을 보임을 알 수 있었고, K 와 q_{max} 는 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 중금속 이온 종류에 따른 K 와 q_{max} 를 비교하여 보면, Pb^{2+} 는 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 와 비교하여 각각 1.40배와 1.42배, 1.58배와 1.56배, 1.65배와 1.71배, 2.14배와 2.27배 높은 값을 보였다.

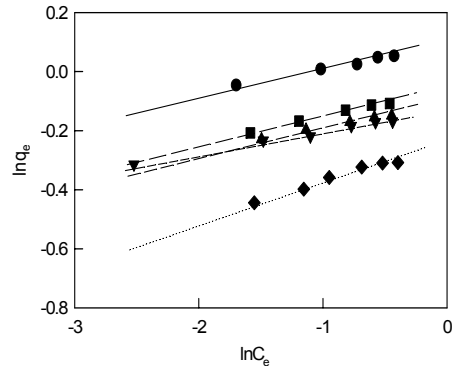


Fig. 6. Freundlich isotherm plots for the uptakes of heavy metal ions by Na-P1 (●: Pb^{2+} , ■: Cu^{2+} , ▲: Cd^{2+} , ▼: Sr^{2+} , ◆: Mn^{2+}).

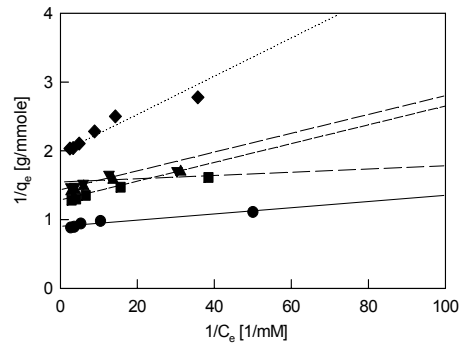


Fig. 7. Langmuir isotherm plots for the uptakes of heavy metal ions by Na-P1 (●: Pb^{2+} , ■: Cu^{2+} , ▲: Cd^{2+} , ▼: Sr^{2+} , ◆: Mn^{2+}).

3.2. 연속식 실험결과

3.2.1. 중금속 이온의 종류에 따른 제거능 비교

Fig. 8은 연속식 실험에서 합성 제올라이트 Na-P1을 칼럼에 2.5 cm 충전시키고, 온도 20°C에서 유입 유속을 0.6 L/h로, 각 중금속 이온의 농도를 0.1 mM로

Table 2. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the uptakes of heavy metal ions by Na-P1

Heavy metal ion	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	K	1/n	r^2	q_{max}	b	r^2
Pb^{2+}	1.22	0.08	0.9919	1.11	209.37	0.9148
Cu^{2+}	0.87	0.09	0.9912	0.78	140.62	0.9519
Cd^{2+}	0.77	0.08	0.9951	0.71	143.38	0.9536
Sr^{2+}	0.74	0.07	0.9907	0.65	968.75	0.867
Mn^{2+}	0.57	0.13	0.9778	0.49	89.28	0.9189

일정하게 하여 칼럼 유출수의 농도를 원수의 농도로 나눈 값(C_t/C_0)을 처리된 수용액의 부피에 해당하는 bed volume(BV)으로 나타낸 파과곡선(breakthrough curve)을 나타낸 것이다.

그림에서 나타난 파과곡선에서 제거효율이 90%인 점(Mantell, 1951; Sleijko, 1985)을 중금속 이온의 파과점으로 할 때 파과용량(breakthrough capacity)을 구하면, 본 실험조건에서 파과점은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 에 대해 각각 6250 BV(6900 mL), 4076 BV(4500 mL), 3804 BV(4200 mL), 3533 BV(3900 mL), 2989 BV(3300 mL)에서, Bed의 완전한 포화는 각각 17663 BV(19500 mL), 13043 BV(14400 mL), 11413 BV(12600 mL), 9239 BV(10200 mL), 7880 BV(8900 mL)에서 나타났다. 그리고 파과점에서 제거용량(충진된 칼럼의 단위무게당 제거된 중금속 이온의 농도)은 0.687, 0.448, 0.390, 0.357, 그리고 0.299 mmole/g 으로 나타났다. Pb^{2+} 의 제거용량은 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 에 비해 각각 1.53배, 1.76배, 1.92배, 2.30배 높음을 알 수 있었다. Bed가 완전히 포화되었을 때 중금속 이온의 제거용량은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 에 대해 0.996, 0.691, 0.638, 0.576, 0.439 mmole/g으로 회분식 실험에서 검토했던 각 이온의 최대 이온교환량(q_{max}) 값인 1.110, 0.780, 0.710, 0.650, 0.49 mmole/g의 약 90% 정도 보임을 알 수 있었다.

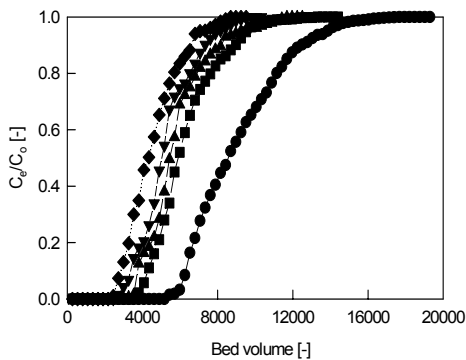


Fig. 8. Comparison of heavy metal ion removal by Na-P1 in continuous fixed bed column (temperature: 20 °C, flow rate: 0.6 L/hr, bed length: 2.5 cm, initial concentration: 0.1 mM, particle size: 200/270 mesh, ●: Pb^{2+} , ■: Cu^{2+} , ▲: Cd^{2+} , ▼: Sr^{2+} , ◆: Mn^{2+}).

3.2.2. 혼합 중금속 용액에서 제거능 비교
 각 중금속 이온의 농도를 0.1 mM로 혼합하여 온도를 20 °C, 유속을 0.6 L/hr로 하고, 합성제올라이트 Na-P1을 충전한 층 높이를 2.5 cm로 하여 얻어진 파과곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 혼합중금속 용액에서 중금속 이온의 제거능은 단일 용액과 마찬가지로 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 제거효율이 90%인 점을 파과점으로 하여 구하면, 이는 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 에 대해 각각 1902 BV(2100 mL), 543 BV(600 mL), 435 BV(480 mL), 380 BV(420 mL), 109 BV(120 mL)에서 나타났으며, Bed의 완전 포화는 각각 12772 BV(14100 mL), 3804 BV(4200 mL), 2446 BV(2700 mL), 2174 BV(2400 mL), 985 BV(1087 mL)에서 나타났다. 파과점에서 각 중금속 이온의 제거용량은 0.204, 0.059, 0.046, 0.039, 0.010 mmole/g으로 단일 용액에서의 제거용량과 비교해서 각각 29.7, 13.2, 11.8, 10.9, 3.3%를 보였다. 또한 bed가 완전히 포화되었을 때 각 중금속 이온의 제거용량은 각각 0.678, 0.160, 0.110, 0.089, 0.037 mmole/g으로 단일 용액에서의 완전히 포화되었을 때 제거용량에 비해 각각 68.1, 23.2, 17.2, 15.5, 8.4%를 보여, 회분식 실험에서와 마찬가지로 중금속 이온의 선택성이 낮은 Mn^{2+} 은 크게 제거용량이 감소됨을 알 수 있었다. 혼합 중금속 용액에서 Pb^{2+} 가 다른 이온들에 비해 완만

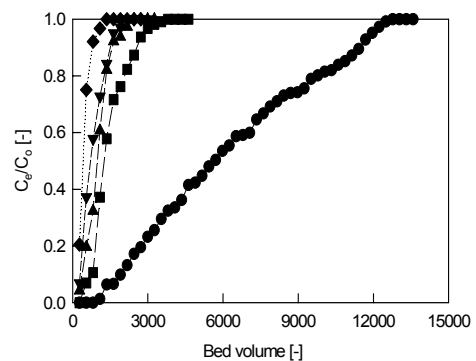


Fig. 9. Removal of heavy metal ions for mixed solution in continuous fixed bed column by Na-P1 (temperature: 20 °C, flow rate: 0.6 L/hr, bed length: 2.5 cm, initial concentration: 0.1 mM, particle size: 200/270 mesh, ●: Pb^{2+} , ■: Cu^{2+} , ▲: Cd^{2+} , ▼: Sr^{2+} , ◆: Mn^{2+}).

한 파과곡선을 보이는데, 이는 다른 중금속 이온과의 경쟁 및 합성 제올라이트 Na-P1 중에 이미 제거된 다른 중금속 이온과의 교환반응 때문인 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구는 제주도에 다량 산재해 있는 부존 천연자원인 스크리아로부터 합성된 Na-P1의 제올라이트를 사용하여 폐수중의 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 등의 중금속 이온에 대해 회분식과 연속식으로 운전시의 제거능을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

중금속 이온의 종류에 따른 합성 제올라이트의 제거능은 회분식 및 연속식 반응기의 단일 용액 및 혼합 용액에서 합성 제올라이트의 이온교환 부위에 대한 이온 선택성에 기인하여 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 감소하였다. 혼합 용액에서는 단일 용액과 비교하여 합성 제올라이트의 단위 무게당 각 이온의 제거량은 감소하였고, 이온 선택성이 낮은 Mn^{2+} 은 크게 감소하였다. 회분식 반응기에서 합성 제올라이트의 중금속 이온 제거능은 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 표현할 수 있으나 Freundlich식에 보다 나은 적합성을 보이는 것으로 나타났다. 그리고 연속식 반응기에서 각 중금속 이온에 대해 구한 최대 교환용량은 회분식 실험 결과의 최대 이온교환량의 약 90% 정도를 보였다.

합성 제올라이트 Na-P1의 단위 무게당 제거량은 초기중금속 이온의 농도가 높을수록, 입자크기가 작을수록, 투입량이 적을수록, 용액의 pH가 증가할수록 높았다.

참고 문헌

- 송창수, 김두일, 정태학, 1998a, 천연제올라이트의 반복 재생에 따른 암모늄 이온교환 특성, 한국물환경학회지, 14(3), 265-270.
- 송창수, 김희준, 정태학, 1998b, 천연제올라이트의 암모늄 이온교환에 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.
- 유승웅, 송창수, 김두일, 이용택, 정미홍, 정태학, 박기영, 이재우, 김희준, 1997, 오폐수 처리기술 : zeolite를 이용한 질소, 인의 동시제거 공정개발, 삼성건설기술연구소 1단계 2차년도 연차보고서, 환경부, 78.
- 유정근, 홍성창, 김인기, 고정민, 이시진, 1997, 석탄회의 중금속 흡착제어특성에 관한 연구, 화학공학의 이론과 응용, 1(2), 841-844.
- 윤정수, 1991, 북제주군 지역 기생화산(오름)에 관한 학술조사 보고서, 84.
- 전병은, 1999, 제주 송이로부터 제올라이트의 합성, 석사학위논문, 전북대학교 교육대학원.
- 전병은, 김미영, 안병준, 이민규, 감상규, 1999, 제주 송이로부터 Na-P1 제올라이트의 합성, 응용화학, 3(1), 397-400.
- 조영우, 1999, 제주 Scoria의 중금속 흡착특성, 석사학위논문, 제주대학교.
- Aiello, R., Colella, C., Di Lorenzo, A., 1980, Utilization of natural zeolites for pollutant removal in gaseous effluents. 1. Sulfur dioxide adsorption on chabazite tuff, Inquinamento, 22(5), 41-44.
- Bernal, M. P., Lopez-Real, J. M., 1993, Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials, Biores. Technol., 43, 27-33.
- Kam, S. K., Kim, D. S., Lee, M. G., 1999, Comparison of removal performance of divalent heavy metals by natural and pretreated zeolites, J. Environ. Sci., 8(3), 399-409.
- Kam, S. K., Hong, J. Y., Hyun, S. S., Ahn, B. J., Lee, M. G., 2002, Removal of copper ion from wastewaters by Na-P1 synthesized from Cheju scoria, J. Environ. Sci., 11(1), 75-83.
- Kam, S. K., Moon, M. J., Lee, D. W., Lee, M. G., 2003, Removal characteristics of strontium and cesium ions by zeolite synthesized from fly ash, J. Environ. Sci., 12(10), 1061-1069.
- Leppert, D., 1990, Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water, Min. Eng., 42(6), 604-608.
- Loizidow, M., Haralambous, K. J., Loukatos, A., Dimitrakopoulou, D., 1992, Natural zeolites and their ion exchange behavior towards chromium, J. Environ. Sci. Health Part A, 27(7), 1759-1769.
- Mantell, C. L., 1951, Adsorption, McGraw-Hill, New York.
- Mimura, H., Tachibana, F., Akiba, K., 1992, Ion exchange selectivity for cesium in ferrierites, J. Nucl. Sci. Technol., 29(2), 184-186.

- 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.
- Pansini, M., Colella, C., Degennaro, M., 1991, Chromium removal from water by ion exchange using zeolite, *Desalination*, 83(1-3), 145-157.
- Sleijko, F. L., 1985, *Adsorption Technology: A Step by Step Approach to Process Evaluation and Application*, Marcel Dekker, New York.
- Zamzow, M. Z., Eichbaum, B. R., Sandgren, K. R., Shanks, D. E., 1990, Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, *Sep. Sci. Technol.*, 25(13-15), 1555-1569.
- Zhang, W. X., Yahifo, H., Mizuno, N., Izumi, J., Iwamoto, M., 1993, Removal of nitrogen monoxide on copper ion-exchanged zeolites by pressure swing adsorption, *Langmuir*, 9(9), 2337-2343.