

합성 제올라이트를 이용한 pH에 따른 Cu와 Zn 이온의 흡착특성

이 창 한*

부산가톨릭대학교 환경행정학과
(2012년 3월 19일 접수; 2012년 4월 25일 수정; 2012년 6월 2일 채택)

Cu and Zn Ions Adsorption Properties at Various pH with a Synthetic Zeolite

Chang-Han Lee*

Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea
(Manuscript received 19 March, 2012; revised 25 April, 2012; accepted 2 June, 2012)

Abstract

The removal property of Cu and Zn ions by chemical precipitation and adsorption using zeolite(Z-C1) prepared from coal fly ash(CFA) were evaluated in this study. Adsorption kinetic and equilibrium mechanisms described to analyze parameters and correlation factors with Lagergen 1st and 2nd order model and Langmuir and Freundlich model. Analysis of adsorption kinetics data revealed that the pseudo 2nd order kinetics mechanism was predominant. The equilibrium data in pH 3 - 5 were able to be fitted well to a Langmuir model, by which the maximum adsorption capacities(q_{max}) were determined at 124.9 - 140.1 mg Cu²⁺/g and 153.2 - 166.9 mg Zn²⁺/g, respectively. We found that Z-C1 has a potential application as adsorbents in metal ion recovery with low pH.

Key Words : Coal Fly ash, Zeolite, Copper, Zinc, Adsorption, Kinetics, Isotherm

1. 서 론

인구 및 산업 활동의 증가와 급속한 개발과 함께 생활수준이 크게 향상 되면서 에너지 소비가 급증하고 있으며, 이러한 에너지 수요를 충족하기 위해 화력 및 원자력 발전을 많이 이용하고 있다. 화력발전의 경우 원료인 석탄을 연소하는 과정에서 많은 양의 비산재가 발생되며, 대부분 시멘트와 콘크리트 원료로 재활용 또는 매립에 의해 폐기되고 있는 실정이다(Ahmaruzzaman, 2010). 비산재를 시멘트 등의

혼화재로서 이용하기보다는 α -quartz(SiO₂), mullite (2SiO₂·3Al₂O₃), hematite(α -Fe₂O₃)와 같은 비산재 내의 유용한 성분을 효율적으로 재활용 하여 부가가치를 높이는 방안으로 제올라이트 합성에 관련된 다양한 연구가 이루어지고 있다(Molina와 Poole, 2004; Murayama 등, 2002; Tanaka 등, 2002).

Tanaka와 Fujii(2009)는 수열합성에 의해 제올라이트를 제조하여 중금속 흡착제로서 적용하여 중금속 흡착성능을 평가하였다. Hsu 등(2008)은 소성 및 NaOH를 처리하는 방법으로 전처리 석탄계 비산재의 Cu²⁺의 흡착량을 Langmuir, Freundlich, 및 DRK 흡착등온식에 적용하여 흡착 메커니즘이 이온교환에 기인한다는 것을 보고하였다. Hui 등(2005)은 석탄비산재로부터 제조된 제올라이트를 이용하여 Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 및 Zn²⁺ 이온 제거 및 선택적 흡착/회수 성

*Corresponding author : Chang-Han Lee, Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea
Phone: +82-51-510-0624
E-mail: chlee@cup.ac.kr

능을 비교하여 금속이온의 크기에 따른 선택도를 영향을 나타내었다. Wang과 Wu(2006)는 제올라이트와 유사한 구조의 카올린, 실리카, 비산재 등의 다공성 무기물질을 이용하여 흡착성능을 평가하고 경제성을 비교하여 각 흡착제의 흡착량은 중금속 종류, 흡착제 구조 및 표면의 물리·화학적 특성에 따라 변화한다고 보고하였다. Mishra 등(2006)은 비산재로 합성된 제올라이트를 이용하여 Cu^{2+} , Co^{2+} , 및 Ni^{2+} 이온 제거 특성을 비교하여 Cu^{2+} 이온의 제거효율이 가장 높으며, pH에 따른 금속이온 흡착량을 비교하므로써 광산 및 도금폐수의 처리가능성을 제시한 바 있다.

비철금속 및 도금 산업에서 배출되는 폐수는 Cu^{2+} , Ni^{2+} 및 Zn^{2+} 와 같은 유기금속을 함유하고 있어 적절한 처리 및 회수하기 위한 효과적인 기술개발이 환경오염방지와 부존자원의 재활용 견지에서 절실히 요구되고 있다. 유기금속 이온은 수중에서 용해 또는 불용해 상태로 존재하는데 이를 처리 할 수 있는 방법은 흡착, 침전, 응집, 부상 및 이온교환 방법 등이 있다 (Tchobanoglous 등, 2004). 본 연구는 석탄계 비산재로 합성한 제올라이트를 사용하여 pH 조건에 따른 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온의 회수 가능성을 평가해 보고자 하였으며, 화학·금속·무기재료공업에 발생하는 폐수의 pH 조건에 근접하는 낮은 pH에서 용존이온의 변화, 흡착속도(Lagergen 1차 및 2차 흡착속도식), 그리고 흡착등온량(Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식)에 따른 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온의 흡착/이온교환 특성을 정량적으로 비교하여 유기금속의 흡착제로서 활용하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 흡착제와 중금속

본 실험에 사용된 흡착제(Z-C1 : Na-A 제올라이트)는 용융/수열 합성법을 사용하여 제조한 후 실험에 사용하였다(이와 박, 2011). 이 합성법은 H사 석탄보일러의 전기집진기에서 포집된 비산재와 NaAlO_2 의 Si:Al 몰비를 1:1.5가 되도록 조절한 시료에 Na_2CO_3 을 1:1.2 몰비로 첨가하여 800 °C에서 1시간동안 용융하고, 이 시료를 수용액에서 교반하면서 숙성(5 시간) 및 결정화(5시간) 과정으로 구성되어 있다. 흡착제는

탈 이온수로 세척하고 100 °C에서 2시간 건조한 후 흡착실험에 사용하였다.

실험에 사용된 중금속 표준용액은 시약급의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JUNSEI사, 99%)와 시약급의 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (SHINYO사, 95%)를 사용하였으며 pH를 조절하기 위해 HNO_3 (SAMCHUN사, 60%)와 NaOH(OCI사, 98%)를 사용하였다. Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 용액은 3차 증류수로 1000 mg/L의 농도로 제조하여 실험시 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.

2.2. pH 조절 및 흡착 실험

pH 변화에 의한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 용존 및 석출량을 평가하기 위하여 1 L 용량플라스크에 2000 mg/L 농도의 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 표준용액을 제조하였다. Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 표준용액과 pH가 조절된 HNO_3 및 NaOH 용액을 동일한 부피로 혼합하여 1000 mg/L 농도의 Cu^{2+} 및 Zn^{2+} 용액을 제조한 후 1 시간동안 정치하여 수화물을 침전시킨 후 상등액의 pH와 농도를 분석하여 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 용존 및 석출량을 산정하였다. Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 표준용액의 농도는 각각 919.0 ~ 983.0 mg/L과 955.0 ~ 1093.0 mg/L의 범위를 나타내었으며, 실험을 위해 조절된 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 표준용액의 pH는 Table 1에 나타낸 것과 같이 실험에 의해 검증된 3, 4, 및 5의 범위로 조절하였다.

Table 1. pH conditions of Cu and Zn ions

Ion	Concentration (mg/L)	pH
Cu	919.0 ~ 983.0	3.0 (2.86 ~ 3.21)
		4.0 (3.86 ~ 4.28)
		5.0 (4.70 ~ 5.05)
Zn	955.0 ~ 1093.0	3.0 (3.03 ~ 3.26)
		4.0 (3.83 ~ 4.11)
		5.0 (4.70 ~ 4.93)

흡착시간의 영향은 250 mL의 삼각플라스크에서 pH가 조절된 Cu^{2+} , Zn^{2+} 농도와 흡착제(Z-C1) 농도를 각각 10, 50, 100, 200, 500, 1000 mg/L와 1.0 g/L로 하고, 30 °C의 수욕조에서 교반속도를 130 rpm으로 하여 120 분 동안 수행하였다. 흡착시간에 따른 흡착

량은 0 - 180 분 동안 일정한 시간간격으로 20 mL의 시료를 취해서 2000 rpm에서 10 분간 원심분리시켜, 상등액을 채취한 후 적절한 농도로 희석하여 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer : Perkin-Elmer AAS 300)로 분석하였다.

흡착제의 종류에 따른 흡착량 계산은 $q = V(C_i - C_f)/M$ 으로 하였다. 여기서 q는 흡착제 단위질량당 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온의 흡착량(mg Cu^{2+} , Zn^{2+} ion/g adsorbent), V는 Cu와 Zn 용액의 부피(mL), C_i 는 초기 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 농도(mg/L), C_f 는 잔류 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 농도(mg/L), M은 흡착제 주입량(g)이다.

2.3. 분석 방법

석탄계 비산재(Coal Fly Ash : CFA)와 Z-C1의 구성성분과 구조는 X선 회절장치(XRD : D8 Advance, Bruker AXS)와 X선 형광분석장치(XRF : PHILIPS PW2400)를 이용하였으며, 제올라이트의 형태는 전자주사현미경(SEM : Hitachi S-4200)을 이용하여 관찰하였다. XRF 시편은 105 °C에서 28 시간 정도 건조한 시료에 바인더를 넣어 pellet을 제작하였다. XRF의 분석조건은 가속전압과 전류를 각각 50 kV과 600 μ A로 설정하고, 분석시간을 200 s로 하였다. 제올라이트 구조는 XRD의 X선 회절 패턴을 통해 분석하였다. XRD의 분석조건은 Cu K α ray 광원($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)을 이용하여 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA로 설정하였고, 분말형태의 시료를 주입하여 2 θ 를 5 °에서 50 °까지 0.02 ° step(3 s/step)으로 하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비산재를 이용한 제올라이트(Z-C1) 합성

Fig. 1은 CFA와 Z-C1의 XRD 패턴을 비교하여 나타낸 것이다. CFA는 Q(quartz)와 M(mullite)의 피크가 주로 나타났지만 제올라이트로 합성된 Z-C1은 Q(quartz)와 M(mullite)의 피크가 감소되고 7.18, 10.17, 12.46, 16.11, 20.41, 21.67, 23.99, 26.11, 27.11, 29.94, 30.83, 32.54 및 34.18의 2 θ 에서 XRD 피크를 나타내었다. 이 XRD 피크는 Treacy와 Higgins (2001)가 제시한 Na-A형 제올라이트($Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}27 \cdot 4H_2O$)의 XRD 특성 피크와 거의 동일한 위치이며,

SEM 이미지에서도 Na-A형 제올라이트가 가지는 정방형 결정구조를 확인할 수 있었다. 이전 연구에서 제시한 결과로부터 Z-C1의 Si/Al 몰비와 결정화도는 각각 1.51와 54 % (시약급 Na-A형 제올라이트 기준)이었으며, BET 분석에 의한 비표면적은 각각 48.12 m²/g을 나타내었다(이와 박, 2011; 이, 2011).

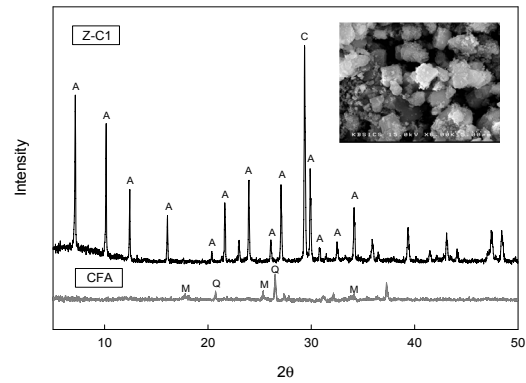


Fig. 1. XRD patterns of the CFA and the Z-C1. (A - Na-A zeolite; C - Calcite(CaO); M - Mullite Q - Quartz).

3.2. pH에 따른 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온의 용해 및 석출량

Fig. 2은 pH에 따른 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온의 잔류 농도를 나타낸 것이다. Cu^{2+} 용액은 pH 3.2, 3.9 및 4.8일 때 용액중의 농도는 각각 909 mg/L, 924 mg/L 및 914 mg/L로서 $Cu(OH)_2$ 의 수화물로서 석출되는 양은 1.1 ~ 1.6 %를 차지하여 대부분 Cu가 Cu^{2+} 이온으로 용액중에 존재하는 것을 알 수 있었다. pH 7.0 - 12.5의 범위는 용액중의 Cu^{2+} 가 74 - 7 mg/L로서 석출량이 용액 1L 당 843 - 917 mg로 나타났으며 Cu 용존량의 91.2 - 99.2 %가 $Cu(OH)_2$ 와 같은 수화물 형태로 침전된다는 것을 알 수 있었다. Zn^{2+} 용액의 경우 pH 3.0, 4.1 및 4.7일 때 용액 중의 Zn의 농도는 각각 1052 mg/L, 1005 mg/L 및 959 mg/L로서 Zn 용존량의 4.4 ~ 8.8 %가 $Zn(OH)_2$ 의 수화물로 침전되었지만 대부분의 Zn^{2+} 이온은 이온화되어 용액 중에 존재하였다. pH 7.9 - 8.9의 범위에서 용액중의 Zn^{2+} 농도는 각각 63 - 13 mg/L로서 석출량은 용액 1L 당 989 - 1039 mg로 나타났으며 Zn 용존량의 94.0 - 98.8 %가

Zn(OH)₂와 같은 수화물로 침전되었다. Zn²⁺와 공존하는 이온의 종류에 따라 Zn 용해도가 변화될 수 있으며 Zn²⁺/SO₄²⁻의 계에서 pH 7.7 - 7.9인 조건에서 Zn 용해도는 0.40 - 0.59 mmol/L(26.1 - 39.2 mg/L)라고 Baltpurvins 등(1997)에 의해 보고되었으며, 이 결과와 본 연구의 pH 7.85인 조건을 비교하면 Zn²⁺/NO₃⁻의 계는 Zn²⁺/SO₄²⁻의 계에 비해 63.0 mg/L으로서 용액상에 존재하는 Zn²⁺ 이온 농도가 약간 높게 나타났으며, 투입된 Zn²⁺ 이온의 약 90%는 실제 용해도를 초과하여 수화물로 침전된다고는 결과와 일치하였다. Sun과 Skold(2001)의 연구에 의하면, 다양한 pH 조건에서 Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, 및 Zn²⁺ 이온을 이용한 금속수화물을 형성할 수 있는 조건은 금속이온의 몰농도, 전도도, 및 용존 음이온의 농도에 영향을 받는다고 보고하였다. 본 연구에 적용된 Cu²⁺와 Zn²⁺ 이온의 경우, 각각 pH 5.3과 pH 6.6 이상에서 Cu(OH)₂와 Zn(OH)₂의 수화물이 형성되어 약 40% 이상이 침전에 의해 제거되기 때문에 제올라이트에 의한 흡착 실험에서 pH 범위를 3 - 5의 범위로 제한하였다.

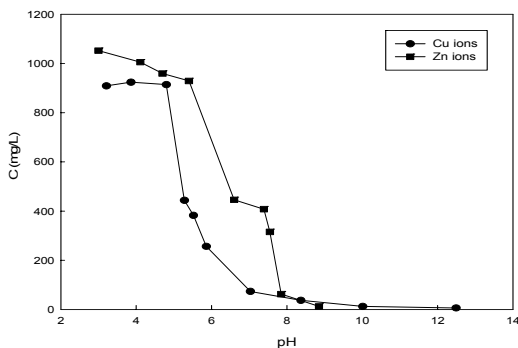


Fig. 2. Solubility of Copper and Zinc ions from varying pH.

3.3. Cu²⁺와 Zn²⁺ 이온의 pH에 따른 흡착속도

pH가 3, 4 및 5에서 Z-C1을 첨가하여 시간에 따른 Cu²⁺와 Zn²⁺ 이온의 흡착속도를 평가하였다. Cu와 Zn의 흡착속도를 파악하기 위하여 Lagergen이 제시한 유사 1차 및 2차 반응 속도식을 사용하였으며, 유사 1차 반응식은 시간에 따른 Cu와 Zn의 흡착량(q)과 평형흡착량(q_e)을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad}(q_e - q) \quad (1)$$

경계조건을 $t=0$ 에서 $t=t$, $q=0$ 에서 $q=q$ 로 하여 적분하면 식(1)은 다음과 같이 된다.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{1,ad}}{2.303}t \quad (2)$$

여기에서 q 와 $k_{1,ad}$ 는 흡착시간, t 에 따른 흡착량과 1차 반응속도상수이다. 경계조건을 $t=0$ 에서 $t=t$, $q=0$ 에서 $q=q$ 로 하여 식(1)을 적분하여 $\log(q_e - q)$ 와 t 의 관계로부터 $k_{1,ad}$ 를 구하였다. 식(1)에 적용을 위한 평형흡착농도, q_e 는 실험에서 도출된 평형상태의 흡착량을 기준으로 하였다. 또한, 유사 2차 반응속도식은 q 와 t 의 관계로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad}(q_e - q)^2 \quad (3)$$

1차 반응과 동일한 경계조건에서 적분하면 식(3)은 식(4)과 같이 된다.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad}q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (4)$$

여기에서 $k_{2,ad}$ 는 1차 반응속도상수이다. 1차 반응과 동일한 경계조건에서 적분하면 식(3)을 적분하여 t/q 와 t 의 관계로부터 q_e 와 $k_{2,ad}$ 를 구할 수 있다. 식(4)를 이용한 t/q 대 t 의 관계로부터 기울기와 절편으로 유사 2차 반응의 속도상수 $k_{2,ad}$ 와 이론 흡착량, $q_{e,cal}$ 값을 결정하였다.

Fig. 3와 Fig. 4는 Lagergen의 유사 1차 흡착속도식에 의한 $\log(q_e - q)$ 와 t 의 관계와 Lagergen의 유사 2차 흡착속도식에 의한 t/q 와 t 의 관계를 나타낸 것이다. $\log(q_e - q)$ 와 t 의 관계에서 Cu²⁺ 이온은 pH 3 - 4에 비해 pH 5의 기울기가 낮아지는 경향을 보였다. 그러나 Zn²⁺ 이온은 pH 3 - 5의 범위에서 기울기가 거의 유사한 경향을 나타내었다. t/q 와 t 의 관계에서도 기울기의 변화폭은 크지 않았지만, Cu²⁺ 이온에서 pH 5의 기울기가 낮아지는 경향을 보였다. 이 결과는 pH 5 조건에서 흡착초기에 Cu²⁺ 이온이 흡착속도의 증가된다는 것을 보여 주는 것이다.

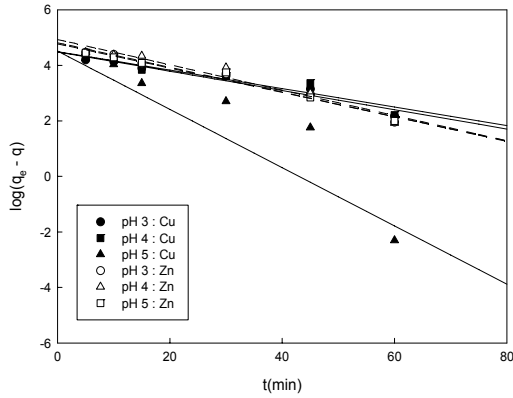


Fig. 3. Pseudo 1st order kinetics for Cu and Zn ion adsorption rates with Z-C1.

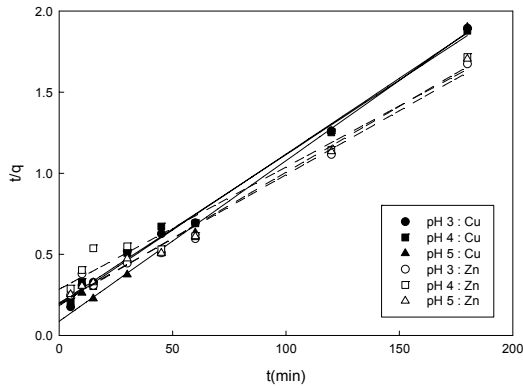


Fig. 4. Pseudo 2nd order kinetics for Cu and Zn ion adsorption rates with Z-C1.

Fig. 3와 Fig. 4로부터 도출된 유사 1차와 2차 흡착 속도식에 의한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 상관계수(r^2), 흡착속도 상수($k_{1,ad}$ 와 $k_{2,ad}$), 이론 흡착량(q_{cal})을 산정한 결과를 Table 2와 Table 3에 나타내었다. Cu^{2+} 의 흡착속도는 pH 3 - 5에서 유사 2차 흡착속도식의 상관계수(r^2)가 0.9934 - 0.9946로서 유사 1차 흡착속도식의 상관계수(r^2)가 0.9102 - 0.9810에 비해 전반적으로 높게 나타났다. Zn^{2+} 의 흡착속도의 경우도 유사 2차 흡착속도식의 상관계수(r^2)가 0.9971 - 0.9598로서 유사 1차 흡착속도식의 상관계수(r^2)가 0.9448 - 0.9745에 비해 높게 나타났다. 이 결과로부터 Z-C1를 이용한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착속도는 유사 1차 반응보다는 유사 2차 반응에 의해 흡착속도를 더 정확하게 예측할 수 있었다. 유사 2차 흡착속도식으로 산정된 Cu^{2+} 의 흡착속도상수($k_{2,ad}$)는 pH 3 - 4에서 0.43 - 0.48 g/mg/min에 비해 pH 5에서 1.12 g/mg/min로서 2 배이상 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 5과 Fig. 6은 흡착시간에 따른 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착량(q)과 유사 2차 반응식에 의해 예측된 결과를 나타낸 것이다. 유사 2차 흡착속도식으로 산정된 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착속도상수($k_{2,ad}$)를 이용하여 시간에 따른 이론 흡착량(q_{cal})은 실제 흡착량(q_{exp})에 근접한 결과를 나타내었다. Zn^{2+} 의 평형 흡착시간은 60 분 정도였으며 pH 변화에 따라 큰 차이를 보이지 않았지만, Cu^{2+} 의 평형 흡착시간은 pH의 증가에 따라 평형 흡착 시간이 감소하였으며 pH 5에서 30 분 이하로 나타났

Table 2. Kinetic constants for Cu on Z-C1

pH	C_i (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_{1,ad}$ (1/min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	r^2	$k_{2,ad} \times 10^{-3}$ (g/mg/min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	r^2
3	98.3	95.1	0.035	88.46	0.9477	0.48	107.00	0.9946
4	98.3	95.8	0.033	89.53	0.9102	0.43	109.00	0.9934
5	96.1	95.3	0.105	91.34	0.9810	1.12	101.01	0.9934

Table 3. Kinetic constants for Zn on Z-C1

pH	C_i (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_{1,ad}$ (1/min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	r^2	$k_{2,ad} \times 10^{-3}$ (g/mg/min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	r^2
3	109.00	107.5	0.0445	123.26	0.9745	0.31	126.44	0.9851
4	107.80	104.9	0.0456	138.24	0.9448	0.19	134.29	0.9598
5	109.30	105.7	0.0438	118.29	0.9741	0.36	122.07	0.9917

다. 흡착 평형시간에서 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온 흡착량(q_{cal})은 pH 3 - 5에서 각각 96.1 - 98.3 mg/g와 104.9 - 107.5 mg/g이었다. pH 3 - 5의 범위에서 pH가 증가함에 따라 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착속도가 증가하는 경향을 보였지만, 흡착평형조건에서 흡착량의 차이는 보이지 않았다. Hui 등(2005)은 합성 제올라이트를 이용한 Cu^{2+} 의 흡착속도는 pH 3 보다 pH 4에서 유사 2차 흡착속도식의 흡착속도상수($k_{2,ad}$)가 0.004 g/mg/min에서 0.005 g/mg/min으로 증가하며, 평형흡착시간도 180 분에서 60 분으로 감소하여 흡착속도가 증가한다고 보고하였다.

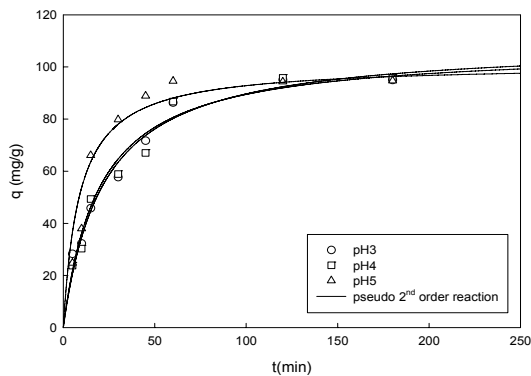


Fig. 5. Effect of contact time on uptake capacity of Cu by Z-C1. Lines represent fitting using pseudo 2nd order equation model.

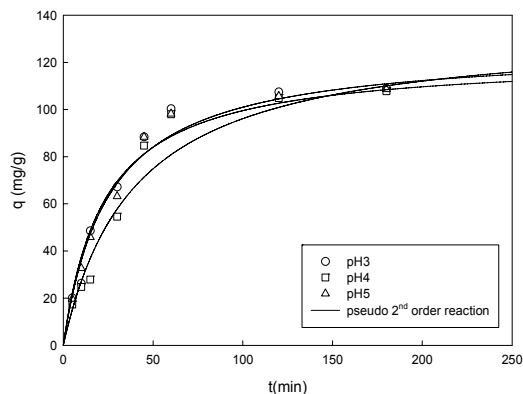


Fig. 6. Effect of contact time on uptake capacity of Zn by Z-C1. Lines represent fitting using pseudo 2nd order equation model.

3.4. Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 pH에 따른 등온흡착량

금속이온의 등온흡착은 흡착제를 이용한 금속이온의 제거공정에서 흡착제 주입량의 결정, 공정설계 및 운전최적화를 위한 중요한 요소이며, 흡착평형은 금속이온의 농도와 흡착제 량의 관계로부터 흡착량(capacity) 및 친화도(affinity)를 알 수 있다(Hsu 등, 2008; Motsi 등, 2009). 본 실험에서는 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 흡착의 기초설계인자를 도출하기 위하여 단층흡착현상을 설명한 Langmuir 흡착등온식과 다층흡착을 설명한 Freundlich의 흡착등온식을 사용하여 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 농도와 합성 제올라이트 량의 관계로부터 예측하였다.

Langmuir 모델 식은 분자 간 상호작용 없이 단 분자 흡착의 가정 하에서 얻어진 식으로 다음과 같다.

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

여기서 q_{\max} 와 b 는 각각 최대흡착량과 흡착에너지를 나타내는 Langmuir 상수이다. 식 (5)을 정리하여 C_e/q_e 와 C_e 의 관계식로부터 q_{\max} 와 b 를 산정하였다.

Freundlich 모델 식은 불균일한 표면을 가진 흡착에 잘 적용되며 다음과 같이 표현 된다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

여기에서 K_F 와 $1/n$ 은 흡착량과 흡착강도를 나타내는 Freundlich 상수이다. 식 (6)을 정리하여 $\ln q_e$ 와 $\ln C_e$ 의 관계식로부터 K_F 와 $1/n$ 를 산정하였다.

흡착등온실험은 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 농도와 pH를 조절한 후 흡착평형시간(t)을 2시간으로 고정한 조건에서 수행하였다. Fig. 7과 Fig. 8은 Z-C1의 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 흡착에서 평형농도(C_e)와 평형흡착량(q_e)의 관계를 Langmuir와 Freundlich의 흡착등온식에 의한 예측결과와 비교하여 나타내었으며, Z-C1에 의한 실제 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착량을 이용하여 산정된 Langmuir와 Freundlich 식의 q_{\max} , b , K_F , $1/n$, 및 r^2 를 Table 4에 나타내었다. Z-C1을 이용한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착등온은 pH 3 - 5의 조건에서 C_e 와 q_e 의 상관계수(r^2)가 0.9993 - 0.9999인 Langmuir 식이 상관계수(r^2)가 0.5704 - 0.7742인 Freundlich 식에 비해 더 높은 상관성을 나타내었으

며, Z-C1의 표면과 공극 내 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착은 다층흡착보다는 단층흡착에 가까운 거동을 보인다는 것을 확인할 수 있다. Langmuir 식에 의한 Z-C1의 최대 흡착량은 Cu^{2+} 의 q_{\max} 가 124.9 - 140.1 mg/g에 비해 Zn^{2+} 의 q_{\max} 가 153.2 - 166.9 mg/g가 더 높게 나타났다. 합성 제올라이트의 흡착(Hui 등, 2005)은 pH 3의 조건에서 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 의 순이었으며, Na-clinoptilolite의 흡착(Ouki와 Kavannah, 1997)은 $\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 의 순이라고 하였다. 그러나, 이 결과에서 연구자들은 각 금속이온의 흡착이 수화된 이온반경과 자유에너지와 연관성을 제시하였을 뿐 정량적으로 부합되지 않는다고 하였다.

Cu와 Zn 흡착량의 실제 흡착량($q_{e,i,\text{exp}}$)와 이론 흡착량($q_{e,i,\text{cal}}$)을 이용하여 식 (7)에 의해 평균 에러율(ϵ)을 계산하였다.

$$\epsilon = \frac{\sum_{i=1}^N |q_{e,i,\text{exp}} - q_{e,i,\text{cal}}| / q_{e,i,\text{exp}}}{N} \times 100 \quad (7)$$

여기에서 $q_{e,i,\text{exp}}$ 와 $q_{e,i,\text{cal}}$ 는 각각 실제 흡착량과 이론 흡착량을 나타내며, N은 실험자료의 수를 나타낸다. Cu^{2+} 의 $\epsilon(\%)$ 는 Freundlich 식에서 15.6 - 25.1 %이었지만, Langmuir 식에서 약 0.2 - 5.8 %로서 비교적 실제 흡착량(q_{exp})과 이론 흡착량(q_{cal})이 더 일치하는 경향을 나타내었다. Zn^{2+} 는 $\epsilon(\%)$ 가 Langmuir 식과 Freundlich 식에서 각각 5.8 - 24.7 %와 10.3 - 31.2 %로서 Cu^{2+} 와 유사한 경향을 나타내었다. Nascimento 등(2009)은 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , 및 Mn^{2+} 이온의 흡착이 단층흡착을 나타내는 Langmuir 흡착식과 이온교환 현상을 나타내는 DKR식에 의해 잘 예측된다고 보고한 바 있다. Hsu 등(2008)의 결과에서 전처리 석탄비

산재상의 Cu^{2+} 흡착은 Freundlich 흡착등온식 보다는 Langmuir와 DRK 흡착등온식으로서 잘 예측되며 Cu^{2+} 흡착현상은 이온교환 또는 흡착 메커니즘에 의해 진행된다고 하였다.

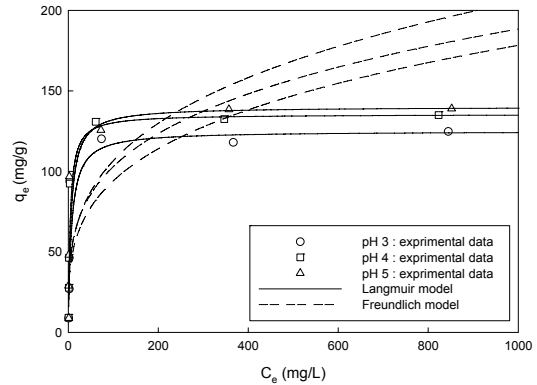


Fig. 7. Model fitting of Langmuir and Freundlich model for Cu adsorption by Z-C1.

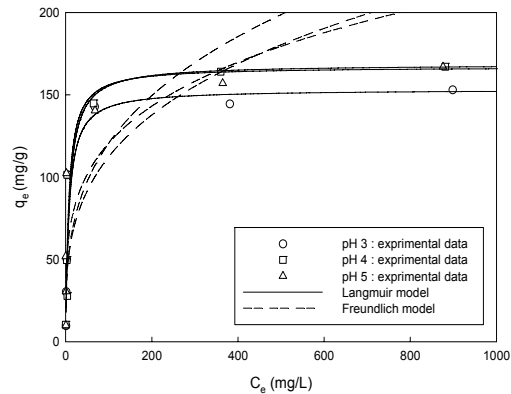


Fig. 8. Model fitting of Langmuir and Freundlich model for Zn adsorption by Z-C1.

Table 4. Equilibrium constants for Cu and Zn by Z-C1

Ion	pH	Langmuir				Freundlich			
		$q_{\max}(\text{mg/g})$	b	r^2	$\epsilon(\%)$	1/n	K_F	r^2	$\epsilon(\%)$
Cu	3	124.93	0.15	0.9995	5.74	0.28	26.21	0.6105	18.26
	4	135.44	0.25	0.9999	2.16	0.29	28.64	0.6869	15.62
	5	140.09	0.17	0.9997	0.20	0.26	30.71	0.5704	25.11
Zn	3	153.20	0.13	0.9995	7.79	0.29	28.91	0.6687	17.28
	4	168.45	0.12	0.9997	5.76	0.31	28.85	0.7742	7.30
	5	166.98	0.14	0.9993	24.66	0.25	38.69	0.6153	31.20

4. 결론

본 연구는 석탄계 비산재로 합성한 제올라이트 (Z-C1)를 사용하여 원수의 pH에 따른 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 침전과 흡착에 따른 제거 가능성을 평가하고자 하였다. Z-C1의 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착현상은 Lagergen 1차 및 2차 흡착속도식과 Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식에서 도출된 상수값 및 상관계수에 의해 나타내었다.

Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온은 각각 pH 5.3과 pH 6.6 이상에서 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온의 흡착과 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 와 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 수화물의 침전 또는 침적에 의한 영향이 동시에 발생하여 Z-C1에 의한 흡착시 pH 조건은 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온으로만 존재하는 pH 3 - 5로 제한하였다.

Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착속도는 유사 1차 반응보다는 유사 2차 반응에 의해 흡착속도를 더 정확하게 예측할 수 있었다. 유사 2차 흡착속도식으로 산정된 Cu^{2+} 의 흡착속도상수($k_{2,ad}$)는 pH 3 - 4에서 0.43 - 0.48 g/mg/min에 비해 pH 5에서 1.12 g/mg/min로서 2 배이상 증가하는 경향을 보였다. 동일한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 농도에서 pH에 따른 평형흡착량은 큰 차이를 보이지 않았으나 흡착속도는 pH에 따라 증가하는 경향을 보였다.

Z-C1을 이용한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착등온은 pH 3 - 5의 조건에서 C_e 와 q_e 의 상관계수(r^2)가 0.9993 - 0.9999인 Langmuir 식이 상관계수(r^2)가 0.5704 - 0.7742인 Freundlich 식에 비해 더 높은 상관성을 나타내었으며, 이 결과로부터 Z-C1에 의한 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착은 다층흡착보다는 단층흡착에 가까운 거동을 보인다는 것을 확인할 수 있다. Langmuir 식에 의한 Z-C1의 최대흡착량은 Cu^{2+} 의 q_{max} 가 124.9 - 140.1 mg/g에 비해 Zn^{2+} 의 q_{max} 가 153.2 - 166.9 mg/g가 더 높게 나타났다. pH 3보다는 pH 5인 조건에서 2가 금속이온이 수화물을 형성할 수 있는 OH⁻ 이온 농도가 높아지기 때문에 흡착량이 증가된 것으로 판단되었다. Z-C1은 낮은 pH에서도 약 100 mg/g의 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 의 흡착량을 나타내었으며, 이 결과는 광산 또는 금속이온을 취급하는 낮은 pH 폐수의 흡착제로서 활용할 수 있을 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 논문은 2011년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행된 과제이며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 이창한, 박종원, 2011, 울산지역 공단에서 발생하는 비산재를 이용한 제올라이트 합성, 대한환경공학회, 33(5), 301-306.
- 이창한, 2011, 석탄비산재로 합성한 Na-A형 제올라이트에 의한 구리와 아연 이온의 동역학적 흡착 특성, 한국환경과학회, 20(12), 1607-1615.
- Ahmaruzzaman, M., 2010, A review on the utilization of fly ash, Prog. in Ener. and Com. Sci., 36(3), 327-363.
- Apiratikul, R., Pavasant, P., 2008, Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash, Chem. Eng. J., 144(2), 245-258.
- Baltpurvins, K. A., Burns, R. C., Lawrance, G. A., Stuart, A., D., 1997, Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime, Wat. Res., 31(5), 973-980.
- Hui, K. S., Chao, C. Y. H., Kot, S. C., 2005, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, J. of Hazar. Mat., 127(1-3), 89-101.
- Hsu, T. C., Yu, C. C., Yeh, C. M., 2008, Adsorption of Cu^{2+} from water using raw and modified coal fly ashes, Fuel, 87(7), 1355-1359.
- Larry, D. B., Joseph, F. J., Barron, L. W., 1982, Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, 1st ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey, 108-140.
- Mishra, T., Tiwari, S. K., 2006, Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash Original Research Article, J. of Hazar. Mat., 137(1), 299-303.
- Tchobanoglous, F., Burton, F. L., Stensel, H. D., 2004, Wastewater Engineering : Treatment and Reuse, 4th ed., McGraw-Hill Inc., New York, 1345-1438.
- Ok, Y. S., Yang, J. E., Zhang, Y. S., Kim, S. J., Chung, D. Y., 2007, Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-portland cement mixture, J. of Hazar. Mat., 147(1-2), 91-96.
- Ouki, S. K., Kavannagh, M., 1997, Performance of

- natural zeolite for the treatment of mixed metal-contaminated effluents, *Waste Mana. Res.*, 15(4), 383-394.
- Qiu, W., Zheng, Y., 2009, Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash, *Chem. Eng. J.*, 145(3), 483-488.
- Molina, A., Poole, C., 2004, A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash, *Mine. Eng.*, 17(2), 167-173.
- Motsi, T., Rowson, N. A., Simmons, M. J. H., 2009, Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, *Int. J. Minr. Pro.*, 92(1-2), 42-48.
- Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J., 2002, Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction”, *Int. J. of Mine. Pro.*, 64(1), 1-17.
- Sun, Z. X., Skold, R. O., 2001, A Multi-parameter titration method for the determination of formation pH for metal hydroxides, *Mine. Eng.*, 14(11), 1429-1443.
- Tanaka, H., Fujii, A., 2009, Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process. *Adv. Powd. Tech.*, 20(5), 473-479.
- Tanaka, H., Sakai, Y., Hino, R., 2002, Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites, *Mater. Res. Bull.*, 37(11), 1873-1884.
- Treacy, M. M. J., Higgins, J. B., 2001, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, Amsterdam.
- Wang, S., Soudi, M., Li, L., Zhub, Z. H., 2006, Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater, *J. of Hazar. Mat.*, 133(1-3), 243-251.