

중금속 오염물질 정화를 위한 천연제올라이트의 흡착특성

Adsorption Characteristics Evaluation of Natural Zeolite for Heavy-metal Contaminated Material Remediation

신은철¹, 박정준², 정철규³, 김성환^{4*}

Eun-Chul Shin¹, Jeong-Jun Park², Cheol-Gyu Jeong³, Sung-Hwan Kim^{4*}

¹Member, Professor, Dept. of Civil and Environmental Engineering, Incheon National University, 119 Academy-ro, Yeonsu-Gu, Incheon, Republic of Korea

²Member, Head Manager, Research Institute, GK Engineering, 91, LS-ro, Dongan-gu, Anyang City, Kyunggi Province, Republic of Korea

³Non-Member, Ph. D Student, Dept. of Civil and Environmental engineering, Incheon National University, 119 Academy-ro, Yeonsu-Gu, Incheon, Republic of Korea

Deputy Director, Skills Promotion Department, Global Institute for Transferring Skills to the HRD, 77, Moonemi-ro 448-gil, Bupyeong-gu, Incheon, Republic of Korea

⁴Member, Researcher, Dept. of Civil and Environmental engineering, Incheon National University, 119 Academy-ro, Yeonsu-Gu, Incheon, Republic of Korea

ABSTRACT

The amount of the contaminants that can be adsorbed on the drain was evaluated for the effective remediation of the contaminated soil, and the contaminants adsorptivity of the drain was evaluated by comparing the isothermal adsorption model after carrying out the contaminants adsorption test of the reactants coated on the surface of the drain. The reactant used in the experiment is a natural zeolite, and the contaminants are copper, lead and cadmium. The results that Freundlich and Langmuir adsorption isotherm model are compared to the adsorption amount according to the change of the initial concentration by the contaminants. As a result of the component analysis, because Si, Al and O are contained approximately 28%, 11% and 48%, respectively, it is identified that the material coated on the surface of the drain is the component of the zeolite which is the reactant for the adsorption of the heavy-metal (Cu, Pb, Cd) contaminants. The heavy-metal adsorption kinetic of the zeolite which is the reactant was decreased in order of lead, copper and cadmium. The important factor of the performance evaluation of the adsorbent is the reaction rate, and if zeolite is used as the reactant in the relationship between the maximum amount of adsorption and reaction rate, it can be utilized as the design factor that determine the removal order of the complex heavy-metal. In other words, because the maximum adsorption quantity of lead is smaller compared to copper but the reaction rate is relatively fast, it can be primarily removed, and copper can be removed after removing the lead. It was analyzed that Cadmium can be finally removed after that other heavy-metal is removed.

요 지

이 연구는 중금속 오염물질의 효과적인 정화를 위하여 배수체에 흡착가능한 오염물질의 양을 평가하는 것이고 배수체의 오염 물질 흡착능은 배수체 필터에 도포된 반응물질의 오염물질 흡착시험을 수행하고, 등온흡착모델과 비교하여 평가하였다. 시험에서 사용한 반응물질은 천연 제올라이트이고, 오염물질은 구리, 납, 카드뮴이다. 오염물질별로 초기농도 변화에 따른 흡착량을 Freundlich와 Langmuir 흡착등온모델과 비교하였다. 배수체 표면에 도포된 반응물질 성분분석결과 Si, Al, O의 성분이 각각 약 28%, 11%, 48% 포함되어 있어 배수체 표면에 도포된 물질이 중금속(Cu, Pb, Cd) 오염물질 흡착을 위한 반응물질인 제올라이트의 성분으로 나타났다. 반응물질인 제올라이트의 중금속 흡착반응속도는 납, 구리, 카드뮴의 순으로 나타났다. 흡착물질의 성능평가 중 중요한 요소가 반응속도이고, 최대흡착량과 반응속도의 관계에서 제올라이트를 반응물질로 사용할 경우, 지반 내 복합중금속의 제거 순서를 결정하는 설계 요소로 활용할 수 있다. 즉, 납은 구리에 비해 최대흡착량은 작지만 상대적으로 반응속도가 빠르므로 1차적으로 제거가 가능하며, 납의 제거 후 구리의 제거가 가능하다. 카드뮴의 경우 다른 중금속의 제거 후 마지막으로 제거가 가능한 것으로 분석되었다.

Keywords : Laboratory experimental, Heavy metal, Remedial efficiency, Reactive material

Received 26 May. 2014, Revised 24 Jun. 2014, Accepted 25 Jun. 2014

*Corresponding author

Tel: +82-32-765-6551; Fax: +82-32-835-0775

E-mail address: sherikim315@naver.com (S.-H. Kim)

1. 서론

금속가공업, 화학공업, 전자산업 등에서 배출되는 폐수 중 중금속은 생태계에 노출되더라도 전혀분해가 되지 않고 그대로 축적되어 먹이사슬 등을 통해 수중 생물이나 인간의 생체내에 농축되어 단기간 또는 장기간에 걸쳐 독성을 유발하는 물질이다. 중금속은 응집침전법, 수산화침전법, 용매추출법, 이온교환법, 흡착법 등을 이용하여 중금속을 처리하는 방법이 많이 개발되어 사용되고 있다. 이들 중금속 처리방법 중 수산화침전법, 응집침전법은 어느 특정 중금속을 아주 효율적으로 처리할 수 있지만, 처리 후 발생하는 슬러지 처리비용이나 처리시설 설치비용 등이 많이 소요되기도 한다(Breck, 1974). 그래서 천연제올라이트를 이용하여 광범위하게 중금속을 이온교환하여 흡착제거하는 경제적인 방법이 개발되었으며, 최근에는 이온교환수지를 이용하여 공장에서 배출되는 중금속 폐수 중 95~98%까지 중금속이온을 회수하여 폐수를 리사이클하여 처리하는 방법을 사용하기도 한다. 제올라이트의 용도로는 양이온 교환제, 폐수중의 중금속 이온제거, 다공성흡수성을 이용한 기체 또는 액체의 건조제, 가축사료, 비료, 살균제의 혼합제, 방사선 폐기물액으로부터 방사성이온의 회수, 대기오염 물질중의 이산화탄소, 황화수소 등 가스분리용 흡착제, 유기화학 반응의 촉매 등으로 이용되기도 하지만, 주로 제올라이트는 양이온을 교환시켜 흡착 및 촉매작용을 증가시키는 방향으로 많이 이용되고 있다(Lee and

Moom, 1999). 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거는 중금속과 제올라이트내의 양이온과의 이온교환에 의해 일어난다. 그러므로, 이온교환되는 중금속 이온과 제올라이트의 종류 및 물성이 이온교환 성능에 큰 영향을 주게된다. 이 연구에서는 중금속 오염물질을 정화하기 위하여 토목섬유 배수재 필터에 반응물질인 천연제올라이트를 도포하였다. 천연제올라이트의 경우 경제적인 측면에서 합성 제올라이트에 비해 월등히 뛰어나 합성 제올라이트의 대체 가능성에 관심이 있다. 그리고 도포된 천연제올라이트의 중금속 오염물질 흡착성능을 알아보기 위하여 흡착시험을 수행하고, Langmuir(1916)와 Freundlich(1906) 등은 흡착모델과 비교하여 흡착성능을 평가하였다.

2. 이론적 배경

2.1 오염토양 흡착을 위한 반응물질

지반내에서 오염물질은 지하수에 포함되어 이동하고 이를 제거하기 위하여 반응물질을 이용하고 있다. 반응물질은 대상 오염물질에 대해 충분한 반응성을 가지고 있어야 하고, 비용이 저렴해야 하며, 대량으로 확보할 수 있어야 한다. 또한, 일정기간동안 오염물 제거반응에 지속성을 가져야하고, 투수계수는 주변 대수층보다 크거나 같게 설계되어야 지하수의 흐름을 방해하지 않는다. Table 1은 반응물질과 그 반응작용을 정리한 것이다. 반응물질 중 제올라

Table 1. Reactive Material and Reaction for Each Contaminant

Classification	Contaminant	Composition	Permeable reactive material	Reaction
Chloride organic matter	Industry & Military Installation (Industrial complex, Gas station, Refinery plant)	PCE TCE PCBs	FeO, Nanoscale Fe, Pd/Fe Bimetal	Demineralization of Fe
Nutrition salts	Landfill leachate, Livestock wastewater	Total Nitrogen Ammonia-N Nitrite Nitrate	Zeolite Nanoscale Fe Pd/Fe bimetal Bentonite Cationic Surfactant	Ion exchange, Adsorption and Sedimentation
	Livestock wastewater	T-P	Zeolite Limestone Bentonite Gac Cationic Surfactant	Ion exchange, Adsorption and Sedimentation
Heavy metal	Industry & Military Installation, AMD	Cr ⁶⁺ , Cd, Zn, Cu, Pb, CN, As, Hg	Zeolite Gac Cationic Surfactant	Ion exchange Adsorption and Sedimentation
Sulphate	AMD	Sulfate	Humus	Ion exchange Adsorption and Sedimentation

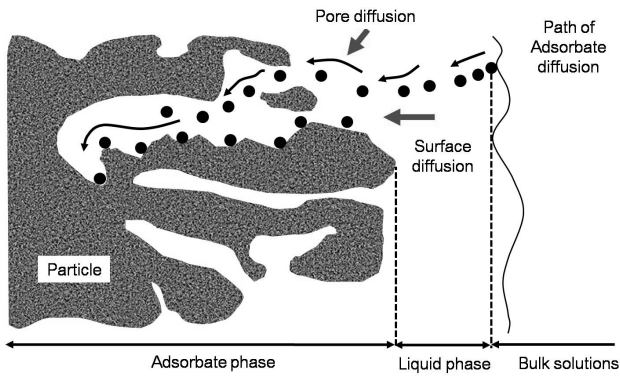


Fig. 1. Adsorption Mechanism for Remediation (Yong et al., 1992)

이트는 천연 제올라이트와 합성 제올라이트로 크게 분류할 수 있으며, 현재 제올라이트는 이온교환제, 촉매제, 탈수제 및 뛰어난 흡착과 분리특성을 이용한 분리공정에 많은 활용되고 있다. 또한, 산업폐수 중에 함유된 중금속 이온의 제거(Loizidow et al, 1992; Pansini et al, 1991; Zamzow et al, 1990), 질소, 인 제거(Yu et al, 1997), 핵발전소에서 배출되는 ^{137}Cs , ^{90}Sr 의 제거(Kim and Park, 1993; Mimura et al, 1992) 등 많은 연구가 수행되어 환경오염물질 제거에 응용되고 있다. 또한, 최근에는 방사성 폐기물 처분시설의 기초나 채움재로 제올라이트를 사용하여 유출되는 방사성 동위원소의 대체 물질을 흡착 제거하는 실험적인

연구가 진행되고 있다(Kim, 2012).

일반적으로 제올라이트의 양이온 교환능력은 100g당 200~400meq 정도로 알려져 있다. 제올라이트는 광물질 중에서 가장 뛰어난 양이온 교환능력을 갖는 것 이외에 양이온들을 선택적으로 교환하고 또한 광종에 따라 그 선호도가 각기 다른 선택적 교환 특성을 나타낸다. 제올라이트는 끓는 돌이라는 뜻의 알루미노 규산염광물의 총칭으로 신생대 3기의 화산재가 속성작용을 받아 생성된 알루미노 규산염계 광물로서 기본적으로 산화알루미늄과 산화규소로 표시되는 정사면체가 골격구조 형성을 이루어 결정화되어 있다. Fig. 1과 같이 흡착재와 접촉한 용액내의 용질은 여러 단계를 거치며 흡착재의 표면으로 이동하여 흡착된다.

흡착등온식은 일정온도에서 흡착된 양과 용액 중에 잔존하는 평형농도간의 관계를 나타내는 식이다. 그 형태는 S-type, L-type, H-type, C-type으로 분류되며, Fig. 2에 나타내었다(Mcbride, 1994).

L-type은 흡착재와 흡착질간의 친화력이 강하여 화학흡착 반응이 활발히 진행되며, 흡착 반응이 진행됨에 따라 흡착 될 수 있는 공간이 부족해지면서 일정 시간에 흡착될 수 있는 양이 적어지므로 그 기울기가 점점 감소하는 형태이다. 흡착재의 농도가 낮을 경우, 흡착재에 대해 높은 친

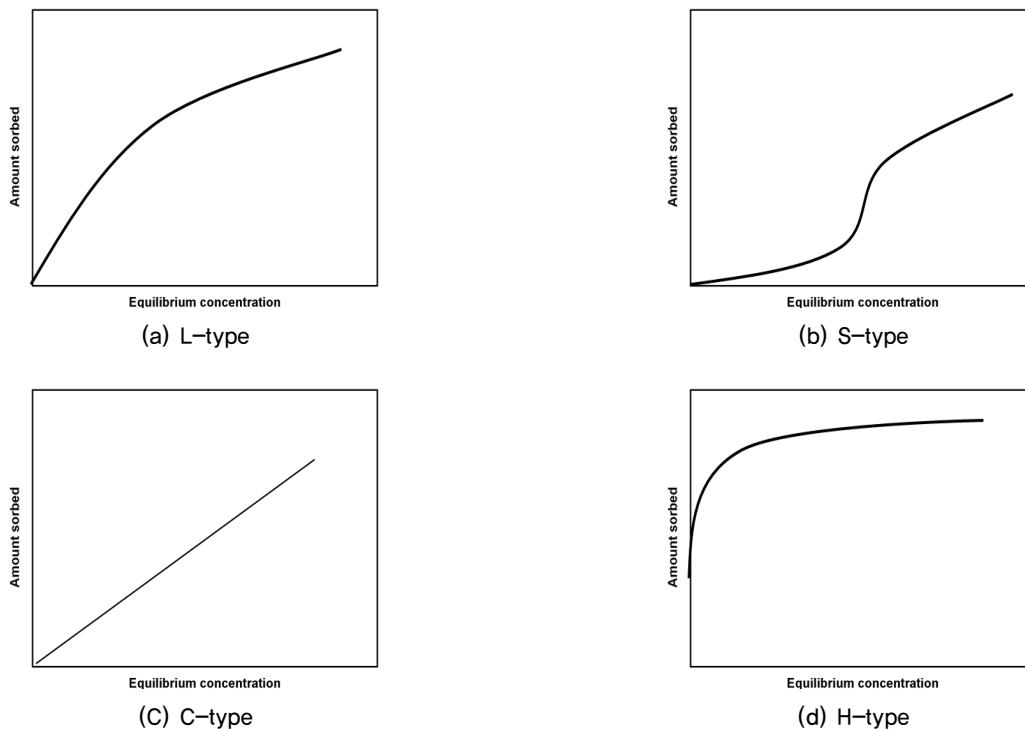


Fig. 2. Classification of Adsorption Isotherms (Mcbride, 1994)

화력을 보이는 반면, 농도가 증가함에 따라 낮은 친화력을 보이게 된다.

S-type은 흡착재 표면에 증금속이 덩어리를 형성하는 형태로 흡착이 이루어질 경우, 흡착재와 흡착질 간의 인력이 흡착재와 흡착재간의 인력보다 작을 때 발생된다. 초기 흡착질의 농도가 증가함에 따라 반응초기에는 흡착량이 급격히 증가하지만 흡착시간이 길어질수록 흡착될 수 있는 공간이 작아지면서 그 기울기가 0에 가까워져 반응평형에 도달하는 형태이다. C-type은 흡착재와 흡착질 간의 특별한 반응 없이 계면이나 체적(bulk) 상에 흡착재 또는 물질 분자가 퍼져있는 상태로서 반응 초기로부터 꾸준히 흡착 반응이 진행되는 형태를 나타낸다. H-type은 흡착재와 흡착질 간의 강한 결합으로 인해 반응 초기에 흡착되는 양이 매우 큰 것을 확인할 수 있으며, 폐수의 농도가 낮은 경우 관찰되는 형태이다.

2.2 흡착등온모델

흡착은 흡착질의 농도에 따라 좌우되는데 수용액에서 용액 내 흡착질의 농도가 증가함에 따라 흡착량은 증가하며, 임의의 어떤 농도에서 단분자층 흡착이 끝날 때까지는 선형적 증가를 보이다가 흡착재의 최대 흡착량인 흡착평형에 도달하면 더 이상 흡착량은 증가하지 않고 일정한 값을 나타낸다. 흡착등온선은 유체상의 흡착층 농도와 흡착재 입자 속의 흡착질 농도간의 평형 관계를 나타낸다. 액체의 경우는 질량 단위로 표시하며, 고체의 경우는 흡착재의 단위 질량 당 흡착된 질량으로 표시한다.

또한, 흡착은 대수층 구성물질과 지하수 내에 용해되어 있던 오염물질(C)이 서로 반응하여 대수층의 구성물질 표면에 흡착된 물질(S)이 형성되는 작용을 의미한다. 동적상태에서 흡착식은 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_s \frac{nC}{r_d(1-n)} - k_c S \quad (1)$$

그런데 평형상태에서는 가역반응률이 동일하다. 이 경우에 오염물질 분자들은 해당 영역 내에서 계속 흡착과 탈착이 되지만 S와 C의 전체 질량의 변화는 없다. 따라서, 식 (1)의 동적상태가 평형상태로 바뀌면 $\frac{\partial S}{\partial t} = 0$ 이 된다. 또한 평형상태하에서 $k_s = k_c$ 이므로

$$k_s \frac{nC}{r_d(1-n)} = k_c S \quad (2)$$

$$S = \frac{k_s}{k_c} \cdot \frac{nC}{r_d(1-n)} = K_d C$$

여기서, S는 대수층의 건조단위중량당 흡착된 용질의 질량(mg/kg), r_d 는 대수층 구성물질의 건조단위중량(g/cm^3), C는 지하수내 오염물질의 농도(mg/L), K_d 는 분배계수(distribution coefficient)(mg/L)이다. 식 (2)에서와 같이 분배계수는 기울기이다.

대표적인 흡착 등온선으로는 흡착 반응이 진행됨에 따라 흡착 될 수 있는 공간이 부족해지면서 일정 시간에 흡착될 수 있는 양이 적어지므로 그 기울기가 점점 감소하는 형태로 흡착재의 농도가 낮을 때 흡착재에 대해 높은 친화력을 보이는 반면 농도가 증가함에 따라 낮은 친화력을 보이게 되는 Langmuir 식과 Freundlich 식이 있다. C와 q_e 의 관계가 선형이 아니고 다음 식 (3)과 같이 비선형적인 관계를 가지는 경우에 이를 Freundlich 흡착이라 한다.

$$q_e = K_f C^N \quad (3)$$

여기서, q_e 는 평형상태에서의 흡착량이고(mg/kg), C는 오염물질의 농도, N은 흡착강도, K_f 는 흡착물질의 상대적인 흡착용량(g)을 나타낸다. 대수층 표면은 오염물질에 대해 무한대의 흡착지점이나 구간(sorption site)을 제공하는 것이 아니라 유한하며 흡착가능지점이 모두 용질을 흡착하고 나면 그 다음부터 흡착을 하지 않는다는 개념이 Langmuir의 흡착개념이다. 분자들은 특정지점에서만 흡착되고, 각 흡착지점은 단 한 개의 분자만 수용하며 주변 흡착 지점들 사이에 상호작용이 일어나지 않는다. 이와 같은 조건하에서 Langmuir 흡착모델의 식은 식 (4)와 같다.

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{\alpha\beta} + \frac{C}{\beta} \quad (4)$$

여기서, q_e 는 평형상태에서의 흡착량이고(mg/kg), C는 오염물질의 농도, α 는 결합에너지(bonding energy)와 관련된 흡착계수이고, β 는 대수층의 최대흡착량(mg/kg)이다.

3. 중금속 오염물질 흡착시험

3.1 연구대상 오염물질 선정

이 연구에서는 반응물질의 흡착성능을 분석하였다. 오염물질에 따른 분석을 실시하였으며, 대상오염물질은 카드뮴, 납, 구리를 적용하였다. 3가지 중금속을 적용한 근거는 다음 조사결과에 따른 것이다. 환경부에서는 매년 토양 측정망을 통하여 토양오염도를 조사하고, 지자체는 토양 오염의 우려가 있는 지역을 선정하여 실태조사를 실시하고 있다. 전국 토양오염추세를 파악하기 위하여 1,521개 지점에 대한 pH 등 21개 항목을 분석한 결과 모든 항목이 토양오염우려기준 이내로 조사되었다. 항목별 전국 평균 오염도는 불소는 우려기준의 50.9% 범위로 기준 대비 가장 높게 검출되었으며, 카드뮴 등 중금속류는 우려기준의 1.0(수은)~32.3(카드뮴)% 범위로 검출되었다. 토지용도 중 공장, 철도용지에서 구리, 납, 아연, 니켈 등 중금속류 및 유류(BTEX, TPH)항목이 평균보다 높게 나타났다. 임야, 과수원 등 비오염원 지역에서 일부 중금속 항목이 높게 나타났다. 전국 2,470개 지역 조사 결과 41개 지역(1.66%)에서 토양오염우려기준 초과하였고, 2011년 우려기준 초과 41개 지역 중 폐기물 적치, 매립, 소각 등 지역 및 금속광산지역(각 10개, 24.4%), 교통관련시설지역(6개, 14.6%), 공장 및 공업지역(4개, 8.9%) 등 순으로 나타났다. Fig. 3은 우리나라의 연도별 토양오염 실태조사 결과 대표적인 중금속인 카드뮴, 구리, 비소, 수은, 납의 결과를 나타낸 것이다(Ministry of Environment, 2011). Table 2는 환경부에서 정하고 있는 토양오염우려기준을 나타낸 것이다. 시험대상 오염물질인 카드뮴, 납, 구리의 지역별 기준을 나타내고 있다.

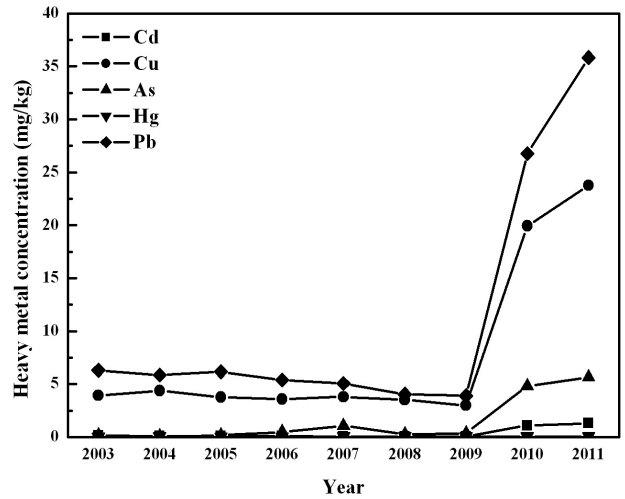


Fig. 3. Annual Soil Pollution Level (Ministry of Environment, 2011)

3.2 반응물질의 흡착시험 방법

중금속 오염물질 제거를 위하여 실시한 회분식 흡착시험은 오염물질 농도에 따라 반응물질인 제올라이트의 최대 흡착량을 구하는 것이다. 시험은 Table 3과 같이 오염물질의 농도변화, 반응물질과의 접촉시간 변화에 따른 흡착특성 시험을 실시하였다. 회분식 시험에 필요한 구성장비로는 비커, 삼각플라스크, pH측정기, 교반기, 원심분리기로 구성되며, 중금속 농도 측정을 위한 분석 장비로는 유도결합플라즈마(inductively coupled plasma)를 사용하였다. 흡착시험은 다음과 같은 순서에 의하여 수행하였다. 먼저 시험대상 중금속인 구리, 납, 카드뮴이 들어있는 분말시약을 준비하였다. 증류수에 용해시킨 황산구리, 질산카드뮴, 질산납 용액을 각각 50mg/L, 100mg/L, 200mg/L, 400mg/L, 800mg/L를 준비하였다. 다음으로 시료의 균질 정확도를 위하여 0.15mm체를 통과한 반응물질인 제올라

Table 2. Worrysome Level of Soil Contamination by Ministry of Environment (Unit: mg/kg)

Substances	Region I	Region II	Region III
Cadmium (Cd)	4	10	60
Copper (Cu)	150	500	2,000
Arsenic (As)	25	50	200
Mercury (Hg)	4	10	20
Lead (Pb)	200	400	700
Zinc (Zn)	300	600	2,000

Table 3. Test Conditions of Batch Test for Heavy Metal Remediation

Initial concentration (mg/L)	Contact time (min)	Shaking speed (rpm)	Mixture rate	Heavy metal
50, 100, 200, 400, 800	5, 10, 20, 40, 80	200	100:1	Cu, Pb, Cd

이트를 1.0g준비하여 용액 100ml와 혼합하였다. 이때, 반응물질(zeolite) : 흡착질(오염용액)의 비율은 1:100이다. 반응물질과 오염물질의 반응시간에 따른 흡착특성을 살펴보기 위해 혼합시간을 각각 5, 10, 20, 40, 80분으로 변화하면서 200rpm속도로 교반하였다. 반응물질과 상등수 분리를 위해 원심분리기를 이용하여 3,000rpm으로 분리하였다. 잔류농도 측정을 위해 시료를 채취하였고, 이 때 불순물 함유 방지를 위해 0.45 μ m 필터를 이용해 약 5ml의 용액을 채취하였다. 여과된 상등수를 25ml 샘플병에 옮긴 후 잔류농도를 측정하였다. 오염물질의 농도는 토양오염 우려기준 2지역에 해당하는 기준으로 설정하였다.

4. 시험결과

4.1 반응물질의 흡착시험결과

이온을 포함하고 있는 용액이 흡착매체와 반응하게 되면 이온은 흡착제에 흡착되거나 용액 내에 남아 있게 되는데, 용액 내에서의 평형농도와 흡착된 농도와의 관계를 그

래프로 나타낸 것이 흡착등온선이다.

Fig. 4는 오염물질별로 초기농도 변화에 따른 흡착량을 Freundlich와 Langmuir흡착등온모델과 비교한 것이다. 흡착시험 결과 등은 흡착 모델은 농도가 증가함에 따라 곡선의 기울기가 감소하는 특성을 보이고 있으며, 이는 흡착제의 표면의 점차 피흡착 물질로 채워져 흡착가능 영역이 감소하기 때문이며, 이러한 경향은 낮은 농도에서 흡착제에 보다 강하게 결합하며, 농도가 증가함에 따라 결합력이 약해지는 것을 알 수 있다. Fig. 5와 Fig 6는 흡착시험 결과를 Freundlich와 Langmuir 흡착등온모델로 선형적으로 표현한 것으로 카드뮴의 경우 Langmuir모델에 더 근사한 것을 확인하였고, 구리와 납의 경우 Freundlich모델에 더 근사하는 것을 확인하였다. Table 4는 중금속 오염물질에 따른 제올라이트의 흡착등온모델별 평형값을 나타낸 것이다. 카드뮴의 최대흡착량은 14.12mg/g, 납은 15.13mg/g, 구리는 12.64mg/g 으로 최대흡착량은 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ 순으로 나타났다. 또한 흡착제의 중금속에 대한 흡착성능은 Langmuir모델과 Freundlich모델의 흡착상수를 통해서 확인 할 수 있으며, 반응물질인 천연제올라이트를 이용하

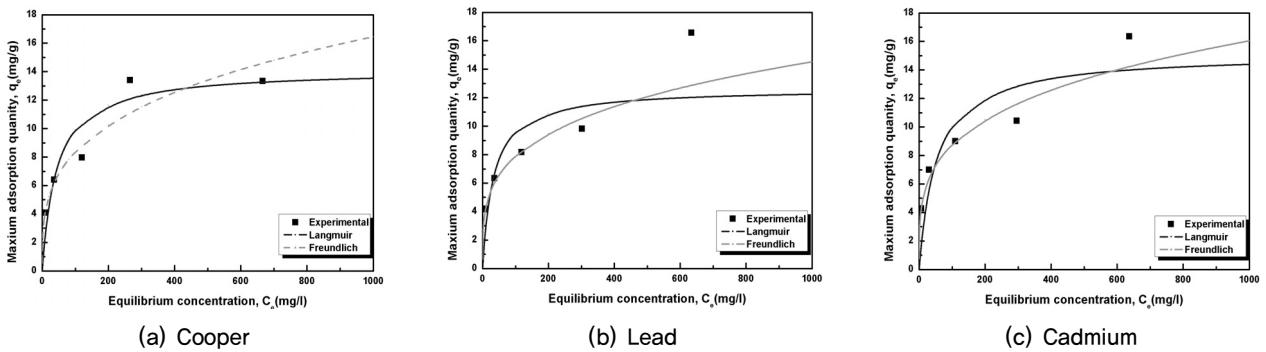


Fig. 4. Sorption Isotherm Curve of Zeolite for Various Heavy Metal Contaminants

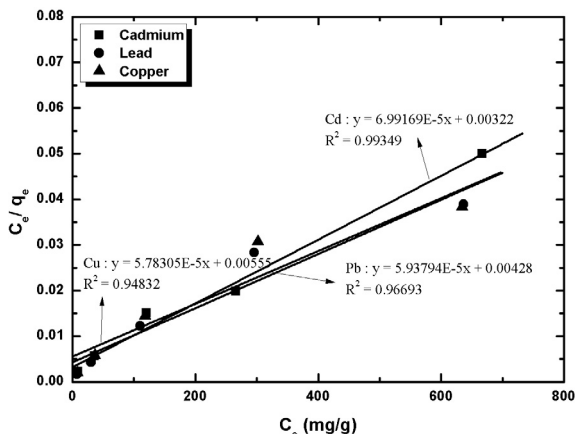


Fig. 5. Linearized Langmuir Isotherm for Various Heavy Metal Contaminants by Zeolite

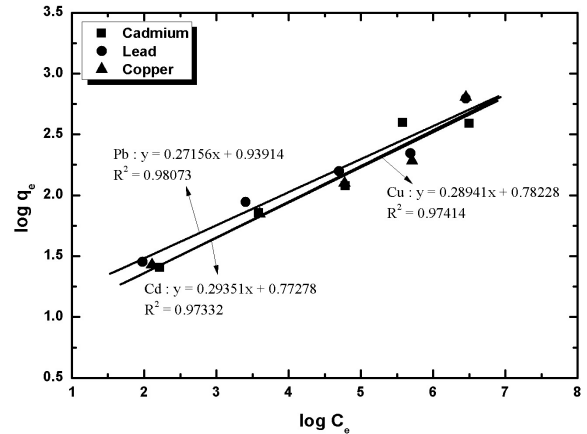


Fig. 6. Linearized Freundlich Isotherm for Various Heavy Metal Contaminants by Zeolite

Table 4. Estimated Coefficients of Sorption Isotherm Model

Sorption isotherm model	Coefficient	Cadmium (Cd)	Lead (Pb)	Copper (Cu)
Langmuir	q_{max} (mg/g)	14.12	15.13	12.64
	b	0.0235	0.0195	0.0312
	γ^2	0.9935	0.9669	0.9483
Freundlich	K_F	2.166	2.609	2.335
	n	3.407	3.804	3.778
	γ^2	0.9733	0.9807	0.9741

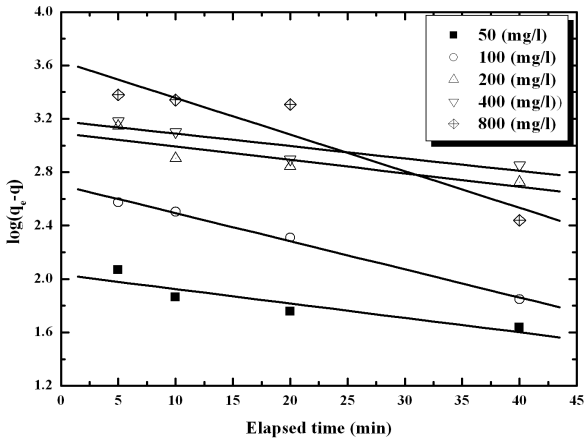


Fig. 7. Pseudo-first-order Plots for Cadmium

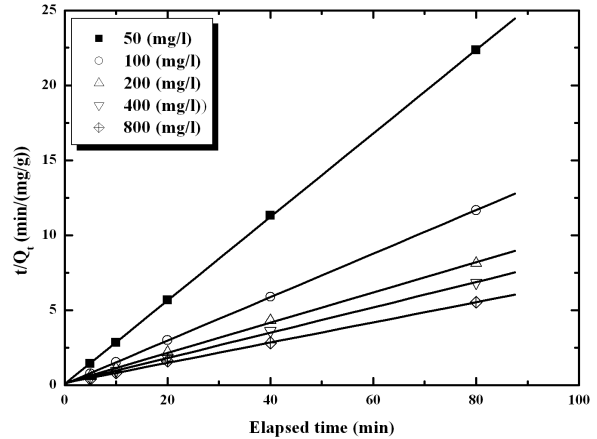


Fig. 8. Pseudo-second-order Plots for Cadmium

Table 5. Kinematic Parameters for the Adsorption of Cadmium

Initial concentration (mg/L)	Experimental	Pseudo-first order			Pseudo-second order			
	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	h (mg/g·min)	R^2
50	4,080	0,573	0,0075	0,984	4,119	0,3193	1,3151	1
100	5,671	0,743	0,0321	0,947	5,744	0,1133	0,6511	1
200	6,043	3,851	0,0614	0,992	6,700	0,0182	0,1218	0,999
400	8,446	6,564	0,0630	0,991	10,097	0,0071	0,0714	0,995
800	9,174	7,443	0,0811	0,994	10,212	0,0123	0,1259	0,998

여 제거가 가능함을 확인하였다.

4.2 제올라이트의 반응시간영향

Fig. 7은 Lagergren(1898)의 유사일차반응모델을 이용하여 중금속 오염물질 흡착속도를 관계식으로 나타낸 것이고, Fig. 8은 Ho and Mckay(1998)의 유사이차반응모델을 이용하여 오염물질 흡착속도를 t/q_t 의 관계식으로 표현한 것이다. 유사일차반응과 유사이차반응모델에 대한 그래프는 3가지 오염물질 모두 유사한 형태를 나타내고 있다. Table 5~ Table 7과 같이 각각의 그래프를 통해 구한

직선의 기울기와 y절편으로부터 오염물질별 유사일차속도상수(k_1), 유사이차속도상수(k_2)를 결정하였으며, 반응모델을 통하여 산정된 최대흡착량(q_e)과 흡착시험에서 도출된 오염물질에 따른 최대흡착량을 비교하였으며, 오염물질 농도가 높아질수록 흡착속도가 빠른 것으로 나타났다. 반응물질인 제올라이트의 중금속 흡착반응속도는 납, 구리, 카드뮴의 순으로 나타났다. 최대흡착량과 반응속도의 관계에서 제올라이트를 반응물질로 사용할 경우, 지반 내 복합중금속의 제거 순서를 결정하는 설계 요소로 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 납은 구리에 비해 상대적으로 반응속도가 빠르므로 1차적으로 제거가 가능하며, 납

Table 6. Kinematic Parameters for the Adsorption of Lead

Initial concentration (mg/L)	Experimental	Pseudo-first order			Pseudo-second order			
	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg · min)	h (mg/g · min)	R^2
50	3.582	0.108	0.0249	0.914	3.590	0.9164	3.2899	1
100	6.861	0.505	0.0485	0.997	6.899	0.2700	1.8629	1
200	9.847	1.234	0.0530	0.876	9.952	0.0655	0.6518	1
400	11.726	1.518	0.0614	0.902	11.840	0.0576	0.6826	1
800	14.473	4.267	0.0631	0.939	14.850	0.0300	0.4460	0.999

Table 7. Kinematic Parameters for the Adsorption of Cooper

Initial concentration (mg/L)	Experimental	Pseudo-first order			Pseudo-second order			
	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg · min)	h (mg/g · min)	R^2
50	4.175	0.198	0.0492	0.925	3.951	0.7044	10.9963	1
100	6.336	0.442	0.0507	0.984	6.707	0.4929	22.1729	1
200	8.166	1.045	0.0556	0.588	8.763	0.0859	6.5950	1
400	7.902	2.887	0.0590	0.628	13.635	0.0294	5.4696	0.998
800	16.558	5.927	0.074	0.987	17.115	0.0275	8.0483	1

의 제거 후 구리의 제거가 가능하다. 카드뮴의 경우 다른 중금속의 제거 후 마지막으로 제거가 가능한 것으로 사료 된다.

5. 결론

중금속 오염물질을 정화하기 위하여 토목섬유 배수재의 필터 표면에 도포한 반응물질인 천연제올라이트의 중금속 오염물질 흡착특성을 분석하였다. 시험을 통한 결론은 다음과 같다.

- (1) 흡착시험결과 납의 흡착강도가 더 크게 나타나는데 이는 카드뮴이나 구리에 비해 납이온의 탈착이 상대적으로 적게 발생할 것으로 판단되며, Freundlich식과 Langmuir식을 이용하여 흡착특성을 파악한 결과 중금속 이온에 대한 전반적인 제거효과는 우수한 것으로 판단된다.
- (2) 반응물질인 제올라이트의 중금속 흡착반응속도는 납, 구리, 카드뮴의 순으로 나타났다. 흡착물질의 성능평가 중 중요한 요소가 반응속도이고, 최대흡착량과 반응속도의 관계에서 제올라이트를 반응물질로 사용할 경우, 지반 내 복합중금속의 제거 순서를 결정하는 설계 요소로 활용할 수 있다.
- (3) 납은 구리에 비해 상대적으로 반응속도가 빠르므로 1

차적으로 제거가 가능하며, 납의 제거 후 구리의 제거가 가능하다. 카드뮴의 경우 다른 중금속의 제거 후 마지막으로 제거가 가능한 것으로 분석되었다.

- (4) 이 연구는 향후 중금속으로 오염된 토양을 제올라이트가 도포된 토목섬유 배수재를 이용하여 정화하고자 수행한 기초적인 연구로서, 기존에 수행하고 있는 시험방법을 이용하여 분석하였다. 이에 반응물질인 천연제올라이트를 토목섬유 필터표면에 도포하여 사용이 가능할 것을 확인하였다. 연구결과를 이용하여 실제 오염토양에 적용하는 연구의 수행이 필요하다.

Acknowledgement

This research was supported by a grant (code 005) from 2013 Research Development Program at Incheon Green Environment Center.

References

1. Breck, D. W. (1974), *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York.
2. Freundlich, H. (1906), "Über die adsorption in losungen", *Z Phys Chem.*, Vol.57(A), pp.385-470.
3. Mimura, H., Tachibana, F. and Akiba, K. (1992), "Ion-Exchange Selectivity for Cesium in Ferrierites", *Journal of Nuclear*

- Science and Technology*, Vol.29, Issue 2, pp.184-186.
4. Ho, Y. S. and McKay (1998), "Removal of Pollutants from Wastewaters by Low Cost Sorbents: Kinetic and Equilibrium Studies", *APCSEET-CONFERENCE*, pp.237-244.
 5. Langmuir, I. (1916), "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids Part i. Solids", *Journal of the American Chemical Society*, Vol.38, pp.2221-2295.
 6. Korean Ministry of Environment Standard in soil (2011), Korean Ministry of Environment.
 7. Kim, C. K. (2012), "*A Study of Kaolin and Zeolite for Radioactive Waste Disposal Facilities*", Ph.D Thesis, Hanyang University (in Korean).
 8. Kim, D. S. and Park, J. W. (1993), "Removal of Cs⁺ and Sr²⁺ Ions by Natural Zeolites", *Journal of Environmental Sciences Society*, Vol.2, No.4, pp.347-356 (in Korean).
 9. LAGERGREN, S. (1898), "Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe", *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, Vol.24(4), pp.1-39.
 10. Lee, D. H. and Moom, H. (1999), *Asorption of Heavy Metal Ions using Natural and Pretreated Zeolites*, Ph.D Thesis, Chonnam National University (in Korean).
 11. Loizidou, M., Haralambous, K. J., Loukatos, A. and Dimitrakopoulou, D. (1992), "Natural Zeolites and Their Ion Exchange Behavior Towards Chromium", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, Vol.27, Issue7, pp.1759-1769.
 12. McBride, M. B. (1994), *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York.
 13. Pansinia, M., Colellab, C. and Gennaroc, M. De (1991), "Chromium Removal from Water by Ion Exchange using Zeolite", *Desalination*, Vol.83, Issues1-3, pp.145-157.
 14. Yong, R. N., Mohamed, A. M. O, and Warkentin, B. P. (1992), *Principles of Contaminant Transport in Soil*. Elsevier.
 15. Yu, S. B., Li, J. X., Xu, C. G., T, Y. F. and Gao, Y. J. (1997), "Importance of Epistasis as the Genetic Basis of Heterosis in an Elite Rice Hybrid", *Proceeding National Academic Science USA*, Vol.94, pp.9226-231.
 16. Zamzow, M. J., Eichbaum, B. R., Sandgren, K. R. and Shanks, D. E. (1990), "Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites", *Separation Science and Technology*, Vol.25, No.13-15, pp.1555-1569.