

## 제올라이트 광산개발을 위한 천연 제올라이트의 특성 분석 및 중금속 이온 흡착 특성 연구

### Characterization of Natural Zeolite and Study of Adsorption Properties of Heavy Metal Ions for Development of Zeolite Mine

김후식(Hu Sik Kim)<sup>1</sup> · 김영훈(Young Hun Kim)<sup>2</sup> · 백기태(Ki Tae Baek)<sup>3</sup> · 임우택(Woo Taik Lim)<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>안동대학교 응용화학과

(Department of Applied Chemistry, Andong National University)

<sup>2</sup>안동대학교 환경공학과

(Department of Environmental Engineering, Andong National University)

<sup>3</sup>전북대학교 환경공학과

(Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University)

**요약** : 국내 경상북도 포항 지역에서 채취한 6종의 천연 제올라이트를 X-선 회절, X-선 형광분석, 열시차 분석, 열중량 분석 및 양이온교환능 분석을 통해 특성분석을 수행하였다. 이들 제올라이트의 주 성분은 구룡포A (Ku-A), 구룡포B (Ku-B), 구룡포C (Ku-C), 동해A (Dh-A), 동해B (Dh-B), 동해C (Dh-C) 모두 모데나이트, 알바이트 및 석영이 함유되어 있었다. 6종의 제올라이트는 Si, Al, Na, K, Mg, Ca, Fe을 함유하고 있었으며 구룡포C (Ku-C) 제올라이트의 양이온 교환능이 다른 지역의 제올라이트 보다 높게 나타났다. 6종의 천연 제올라이트를 이용하여  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  및  $Cu^{2+}$  등의 중금속 이온을 제거하는데 소요되는 반응 시간의 효과를 비교하였다. 6종의 천연 제올라이트 모두  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  및  $Cu^{2+}$  제거율이 매우 낮게 나타났다. 이는 6종의 천연 제올라이트에 함유된 제올라이트의 함량이 매우 낮기 때문으로 판단된다. 본 연구 결과는 제올라이트 광석의 중금속 흡착능력은 제올라이트의 함량, 즉 광석의 품위에 크게 의존되는 경향을 보여주고 있다.

**주요어** : 천연 제올라이트, 중금속 이온, 흡착, 양이온 교환

**ABSTRACT** : The six natural zeolites collected in Pohang area, Kyungsangbuk-do, Korea, were characterized by XRD, XRF, DTA, TGA, and CEC analysis. The primary species of these zeolite are modenite, albite, and quartz in Kuryongpo-A (Ku-A), Kuryongpo-B (Ku-B), Kuryongpo-C (Ku-C), Donghae-A (Dh-A), Donghae-B (Dh-B), and Donghae-C (Dh-C) samples. The XRF analysis showed that the six zeolites contain Si, Al, Na, K, Mg, Ca, and Fe. Cation exchange capacity of Kuryongpo-C (Ku-C) zeolite was the highest compared to other zeolites. The capabilities of removing heavy metal ions such as  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  were compared. The effect of reaction time in removing heavy metal ions was studied. The experimental results showed that the efficiency of removal was low for  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions. These may be caused by the low content of zeolite in the six natural zeolites.

\*Corresponding author: +82-54-820-5454, E-mail: wtlim@andong.ac.kr

This indicates that the adsorption capacity roughly tends to depend on the zeolite contents, ie., the grade of zeolite ore.

**Key words** : natural zeolite, heavy metal ion, adsorption, cation exchange

## 서 론

산업의 급속한 발전과 더불어 다양한 공정에서 배출되는 산업폐기물 침출수, 공장폐수 및 광산폐수 등의 유입으로 인해 수질 및 토양의 오염이 점차 심각해지고 있는 상황이다. 특히 폐수에 함유된 납, 카드뮴, 구리와 같은 중금속 이온들은 지속성이 커 자연환경에 노출되면 미량일지라도 생물체에 축적되고 배설의 어려움이 있어 장기간에 걸쳐 부작용을 유발하거나 질병을 발병시키며 먹이사슬에 의하여 인체에 축적되어 만성적 중독현상을 유발시키고 있다(Bailey *et al.*, 1999; Lin and Juang, 2002; Inglezakis *et al.*, 2003; Shin *et al.*, 2014). 이러한 문제점으로 인해 다양한 산업폐수 중 중금속 이온의 농도를 기준치 이하로 낮추기 위해 침전법, 흡착법, 용매추출법, 역삼투압법 및 이온교환법 등과 같은 다양한 방법들이 연구 개발되고 있다(Kim *et al.*, 1996; Peric *et al.*, 2004). 최근에는 저렴한 비용과 높은 효율성 및 2차적인 환경오염을 최소화 할 수 있는 장점으로 인해 활성탄, 화산재, 점토류 및 제올라이트를 이용한 처리방법이 지속적인 주목을 받고 있다. 이들 중 제올라이트는 구조적 특성과 뛰어난 이온교환능 및 높은 흡착력, 특정 이온에 대한 높은 선택성으로 인해 중금속 제거를 위한 흡착체로서 많은 관심을 받고 있다(Colelia, 1996; Kim *et al.*, 1996; Eedem *et al.*, 2004; Wingenfelder *et al.*, 2005).

제올라이트는  $\text{SiO}_4$ 와  $\text{AlO}_4$  사면체가 산소 원자를 서로 공유하면서 결합되어 삼차원적인 그물 구조를 이루고 있는 알루미늄-실리케이트 광물로서, 매우 잘 발달된 채널과 공간들이 존재하며 이러한 곳을 물 분자와 이온교환이 가능한 양이온이 점유하고 있다(Colin *et al.*, 2001; Seo, 2005 a). 제올라이트 내 존재하는 양이온들은 쉽게 다른 양이온에 의해 교환이 가능하며 교환된 양이온의 크기와 점유한 위치에 따라 다양한 물리 화학적 특성을 나타내게 된다(Lim *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2014). 특히 제올라이트는 광물 중에서 가장 뛰어난 양이온 교환능을 가지며 제올라이트의 골격구조에 따라 양이온의 선호도가 다른 특성을 가지고 있어 선택적인 양이온교환이 가능하다

는 장점이 있다(Break, 1974).

천연 제올라이트는 합성제올라이트에 비해 흡착능력이 낮은 것으로 알려져 있지만 천연 제올라이트가 상대적으로 저렴한 가격 경쟁력과 보다 환경친화적인 물질의 특성 때문에 합성 제올라이트를 대체하여 이들의 응용에 매우 높은 관심을 받고 있으며, 천연 제올라이트를 이용한 폐수로부터 암모늄, 다양한 기체의 제거 및 방사성 핵종 이온의 제거에 관한 기본적인 연구결과들이 지속적으로 보고되고 있다(Choi and Kim, 1999; Kim *et al.*, 2014, Seo, 2005 b). 특히 천연 제올라이트를 이용한 중금속 제거에 관한 연구들이 국내·외적으로 폭넓게 이루어지고 있으며 제올라이트의 종류 및 물성과 이온교환되는 중금속 이온의 종류에 따라 다르지만 제거효과가 상당한 것으로 보고되고 있어 합성 제올라이트의 대체 가능성에 관심이 높아지고 있는 상황이다(Colelia, 1996; Noh, 2003; Erdem *et al.*, 2004; Peric *et al.*, 2004; Cabrera *et al.*, 2005; Wingenfelder *et al.*, 2005; Kocaoba *et al.*, 2007). 제올라이트를 이용한 다양한 흡착 반응은 주로 양이온의 교환에 의해 이루어지고 있으나 천연 제올라이트의 경우 일반적으로 단일 광물상이 아닌 광석의 형태로 산출되어 2가지 이상의 광물이 공존하는 경우가 대부분이며 또한 낮은 순도와 다량의 불순물이 포함되어 있다(Ames, 1960; Misaelides *et al.*, 1994; Shanableh *et al.*, 1996; Noh, 2003; Peric *et al.*, 2004). 이러한 원인들이 제올라이트의 양이온 교환특성은 물론 흡착 특성과 흡착능력에 다양한 변화를 유발시키기 때문에 실질적으로 천연 제올라이트를 중금속 제거제로 이용하기 위해서는 이들의 물리·화학적 특성을 분석하는 것이 무엇보다 필요하다고 할 수 있다.

국내에서 천연 제올라이트는 경상남도 하동, 전남 지역 및 경상북도 영일만 부근에 비교적 풍부하게 부존하고 있으며, 천연 제올라이트의 이용한 다양한 공정의 개발과 더불어 소비량이 증가함에 따라 매년 새로운 제올라이트 광산이 개발되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 새로 개발된 경북 포항 지역의 천연 제올라이트 광산의 응용가능성을 조사하기 위해 본 광산에서 산출된 6개의 천연 제올라이트 광석을 선택하여 분말 X-선 회절실험, X-선 형광

**Table 1.** The producing districts and colors of natural zeolites

Symbol	Producing districts	Color
Ku-A	Kuryongpo-eup Nam-gu Pohang-si	light grey
Ku-B	Kuryongpo-eup Nam-gu Pohang-si	light grey
Ku-C	Kuryongpo-eup Nam-gu Pohang-si	light grey
Dh-A	Dong hae-myeon Nam-gu Pohang-si	light grey
Dh-B	Dong hae-myeon Nam-gu Pohang-si	light grey
Dh-C	Dong hae-myeon Nam-gu Pohang-si	light grey

분석, 열시차 및 열중량 분석, 양이온 교환능 분석 실험을 통하여 이들의 물리·화학적 특성을 연구하였다. 또한  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  및  $Cu^{2+}$  이온의 중금속 흡착 실험을 통해 흡착제로서의 흡착력과 선택성, 이온교환능력을 평가함과 동시에 이전에 보고된 천연 제올라이트와 흡착능을 비교 평가함으로써 이용가능성을 규명하고자 한다.

### 실험 방법

#### 실험재료

국내산 천연 제올라이트의 물리·화학적 특성 분석 및 흡착 성향과 능력을 평가하기 위해 경상북도 포항 지역에서 산출된 6종의 광석을 이용하였으며 이들의 산지 및 색상은 Table 1과 같다. 위 6종의 천연 제올라이트를 대략 일차 분쇄한 후 유발에서 이차 분쇄과정을 거친 다음 표준체로 걸러 200 mesh 이하의 것을 본 실험에서 사용하였다.

#### X-선 회절(XRD)분석

천연 제올라이트를 구성하고 있는 광물의 동정 및 이들에 대한 정량분석을 수행하기 위해 X-선 회절분석이 사용되었다. 200 mesh 이하의 천연 제올라이트 시료를 Rigaku Ultima IV X-선 회절장치를 이용하여 실험을 수행하였으며, 분석 조건은 Cu-K $\alpha$ , 35 KV, 20 mA, 주사속도  $5^\circ 2\theta/\text{min}$ , 스텝사이즈(step size) 0.05 $^\circ$ 이다. X-선 회절실험에서 얻은 특징적인 회절패턴을 이용하여 JCPDS (Joint committee on Powder Diffraction Standards) Card 데이터 베이스 검색 프로그램인 PCPDF WIN 프로그램으로 시료에 함유된 제올라이트의 종류 및 함량을 분석하였다.

#### X-선 형광분석

천연 제올라이트 시료 내에 분포하고 있는 원소 및 이들의 함량을 Rigaku ZSX Primus II를 이용하여 분석하였으며 분석 조건은 Rh-ka, 4 KW이다.

#### 열시차(TGA) 및 열중량(DTA) 분석

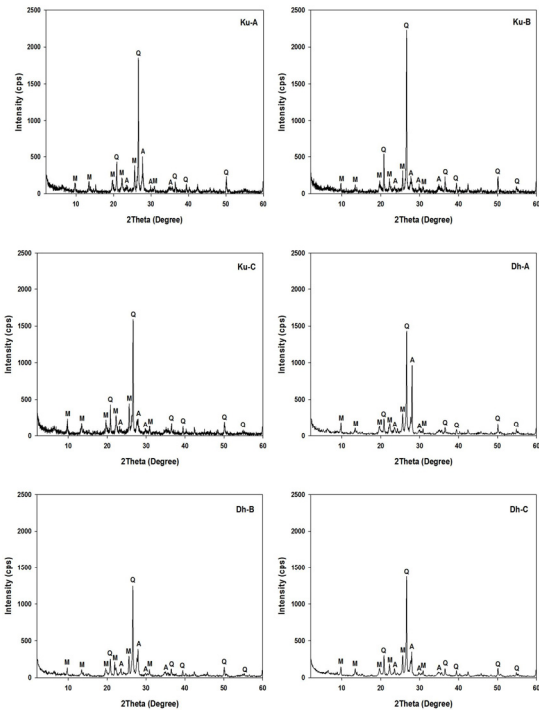
200 mesh 이하로 분쇄된 6종의 천연 제올라이트를 Rigaku TG-1280을 이용하여 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 실온에서 600  $^\circ\text{C}$ 까지의 온도 범위를 걸쳐 열시차 및 열중량 분석을 수행하였다.

#### 양이온 교환능 측정

양이온 교환능 측정은 다음과 같이 암모늄으로의 전처리 과정을 거친 제올라이트 시료를 이용하여 킬달 질소 정량법으로 측정하였다. 0.9 N  $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ 와 0.1 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 혼합된 용액에  $\text{NH}_4\text{OH}$  및  $\text{HCl}$ 을 이용하여 pH가 7.0으로 조절된 1 N  $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  용액 100 ml에 6종의 천연 제올라이트 10 g을 각각 넣어 24시간 동안 교반하여 반응을 시킨다. 반응이 완료된 시료를 증류수로 10 회 이상 세척한 뒤 여과 후 건조 시킨다. 상기 건조된 시료를 킬달 증류관을 이용하여 증류과정을 거친 후 증류된 용액에 황산 표준용액을 이용하여 적정과정을 거쳐 소모된 황산 표준용액의 양을 측정하였다.

적정에 의해 소모된 황산 표준용액의 양을 이용하여 다음과 같은 식을 이용하여 양이온 교환능을 계산하였다.

$$T-N (\%) = (T-B) \times N \times f \times 14 \times 1/1000 (\text{ml}) \times 1/W \times 100$$



**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of natural zeolites. M: mordenite, A: albite, Q: quartz.

여기서 T 및 B는 증류용액 및 blank의 적정에 소모된 황산표준용액의 양을 나타낸다. f는 황산표준용액의 보정치이고 N은 황산표준용액의 normality를 W는 토양시료의 무게를 나타낸다.

### Pb, Cd 및 Cu 흡착 실험

중금속 이온들의 흡착 실험은 각각 초기농도 100 ppm인 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 CuCl<sub>2</sub> 용액 150 ml와 전 처리를 하지 않은 6종류의 천연 제올라이트 시료 0.1 g을 각각 유리병에 넣고 왕복식 항은 진탕기에서 100 rpm의 속도로 흡착반응이 평형에 도달할 때까지 24시간 동안에 걸쳐 수행되었다. 시간 변화에 따른 흡착량의 변화를 알아보기 위해 일정한 시간마다 반응용액의 상등액 일부를 채취한 후, 0.2 μm Membrane Filter (Whatman, Cellulose Nitrate Membrane Filter)를 이용하여 여과한 다음 AAS (SpectrAA-220FS)로 용액 속에 존재하는 Pb<sup>2+</sup> 및 Cd<sup>2+</sup> 및 Cu<sup>2+</sup>의 양을 분석하였다.

또한 본 연구에 사용된 6종 시료의 흡착특성을 비교평가하기 위해 이전의 연구에서 보고된 4종의

**Table 2.** The mineral content in natural zeolites

Sample	Mineral	Mordenite	Albite	Quartz
Ku-A	%	13	40	47
Ku-B	%	11	29	60
Ku-C	%	17	36	47
Dh-A	%	11	52	37
Dh-B	%	13	48	39
Dh-C	%	14	40	46

광석을 동일한 방법으로 흡착 실험을 수행하였다 (Kim *et al.*, 2014).

## 연구 결과

### X-선 회절분석

6종의 천연 제올라이트 시료에 함유된 제올라이트의 종류 및 함량을 결정하기 위하여 X-선 회절 실험을 수행한 후 얻은 회절패턴을 PCPDF WIN 프로그램을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 1 및 Table 2에 나타내었다. 분석결과 포항 지역에서 산출된 6종의 시료는 대체로 모데나이트, 장식류인 알바이트, 석영이 혼합된 광물의 조합으로 이루어져 있는 것으로 나타났다. Ku-A 시료에서는 모데나이트 13%, 알바이트 40%, 석영 47%로 구성되어 있었으며, Ku-B 시료에서는 석영의 함량이 60%로 가장 높았고, 그 다음으로 알바이트 29%, 모데나이트 11%가 함유되어 있었으며, Ku-C 시료에는 석영 47%, 알바이트 36%, 그리고 모데나이트 17%가 함유되어 있었다. Dh-A와 Dh-B의 시료에서는 Ku-A, B, C의 시료와 달리 석영, 알바이트, 모데나이트 중 알바이트가 가장 많이 함유되어 있었으며 다음으로 석영, 모데나이트 순이었다. 반면 Dh-C의 시료에서는 석영이 46%로 가장 많이 함유되어 있으며 알바이트 40% 그리고 모데나이트가 14%정도 포함되어 있는 것으로 분석되었다 (Table 2). 일반적으로 모데나이트는 보통 백색의 섬유상의 광물이고 사방정계에 속하며 보통 석영이나 장석을 동반하여 산출되어 나오는 경우가 많다고 알려져 있다(Kim *et al.*, 1996). 이는 6종의 시료의 X-선 회절 분석 결과와 일치하며, 6종의 천연 제올라이트의 시료 모두는 상대적으로 모데나이트의 함량이 13-17% 정도의 범위를 가지고 있어 순도가 그리 높지 않음을 확인할 수 있었다.

**Table 3.** The elements of natural zeolites

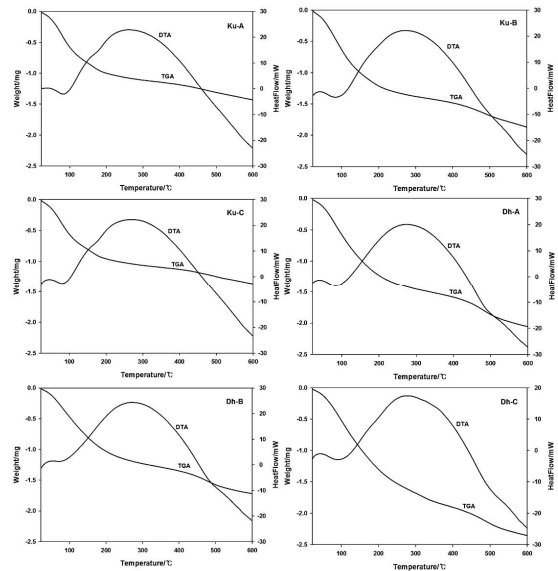
Sample	Element	Na	K	Mg	Ca	Fe	Ba	Si	Al
Ku-A	wt%	1.60	4.95	0.84	4.85	3.36	-	71.50	12.90
Ku-B	wt%	1.10	5.44	0.93	3.80	3.31	1.32	69.65	14.45
Ku-C	wt%	1.21	3.30	0.95	5.82	3.05	-	72.11	13.56
Dh-A	wt%	1.09	7.99	0.87	3.85	6.45	-	65.89	13.86
Dh-B	wt%	1.11	8.14	0.83	3.70	5.50	-	66.94	13.78
Dh-C	wt%	1.18	8.50	0.75	3.91	5.70	-	65.88	13.33

X-선 형광분석

6종의 천연 제올라이트를 구성하는 원소 및 이들의 함량을 분석한 결과 Ku-A, Ku-B, Ku-C의 시료에서는 Si이 약 71.50, 69.65, 72.11 wt%, Al이 12.90, 14.45, 13.56 wt% 정도 함유되어 있으며, 나머지 K, Ca, Fe, Mg 및 Na 원소가 소량 함유되어 있음이 확인되었다(Table 3). 특히 Ku-B의 시료의 경우 Ku-A 및 Ku-C의 시료와 달리 Ba이 일부 함유되어있음을 확인할 수 있었다. Dh-A, Dh-B, Dh-C의 시료의 경우 Si 함량이 약 65.89, 66.94, 65.88 wt%, Al 함량이 약 13.86, 13.78, 13.33 wt% 로 세 종류의 시료가 비슷한 Si과 Al 함량을 가지고 있음을 확인하였으며, 또한 K, Ca, Fe, Mg 및 Na 원소도 비슷하게 함유되어 있음을 확인하였다. 일반적으로 모데나이트[전형적인 단위 세포식 :  $(Ca, K_2, Na_2)(AlSi_5O_{12})_2 \cdot 7H_2O$ ]는 알칼리 금속 및 알칼리토 금속이 풍부한 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 1996). 이는 6종의 천연 제올라이트의 구성원소 및 함량 분석 결과와 일치함을 확인할 수 있다(Table 3).

열시차 및 열중량 분석

열분석 결과는 제올라이트 구조의 온도에 따른 열적 안정성 및 제올라이트 내 수분의 탈수와 제올라이트 표면에 흡착된 흡착물질의 탈착 정도를 확인하는데 사용하였다. 일반적으로 제올라이트 구조의 열에 의한 분해 현상은 구성 제올라이트의 종류와 골격 내의 Si/Al 비에 따라 다양한 특성을 나타내며, 수분의 존재상태 및 탈수는 양이온의 종류와 제올라이트 골격의 특성에 영향을 받는다(Lim *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2014)). 열시차 분석 결과 6종의 천연 제올라이트 시료 모두 실온에서 약 100



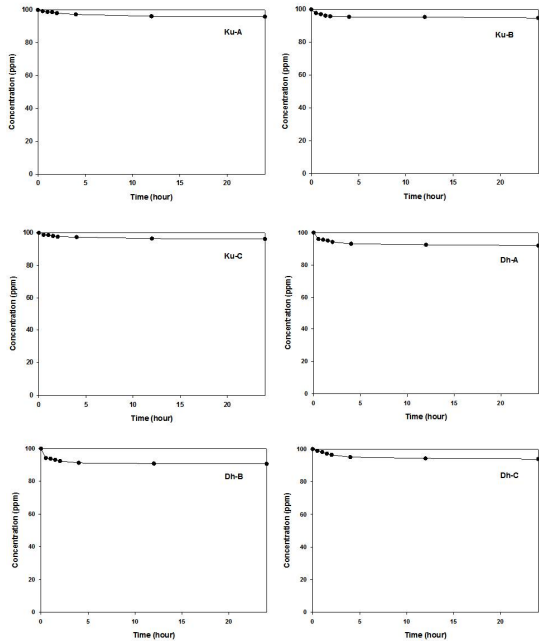
**Fig. 2.** DTA and TGA curves of natural zeolites.

°C 부근까지 뚜렷한 흡열 피크를 확인할 수 있으며 이는 제올라이트 내 수분의 탈수 및 제올라이트 표면에 흡착된 흡착물질의 탈착으로 인해 나타나는 현상으로 열중량 분석 결과와 일치하고 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 2). 또한 6종의 시료 모두에서 200-300 °C 부근에서 발열 피크가 나타나고 있으며, 이는 시료에 포함되어 있는 유기물질의 연소에 기인하는 것으로 추측된다. 본 열시차 분석결과에서는 600 °C까지 모데나이트의 붕괴에 의한 강한 발열 피크가 나타나지 않고 있으므로 열적으로는 안정성이 있는 것으로 확인되었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 동일 무게의 시료에 대한 무게 감소는 Dh-A 및 Dh-C가 상대적으로 크게 나타난 반면, Ku-A 와 Ku-C가 가장 작게 나타나고 있다. 열중량 분석 결과 실온에서 600 °C까지

**Table 4.** The CEC of natural zeolites

Sample	CEC (meq/100 g)
Ku-A	87.8
Ku-B	72.5
Ku-C	101.0
Dh-A	80.0
Dh-B	87.8
Dh-C	74.0

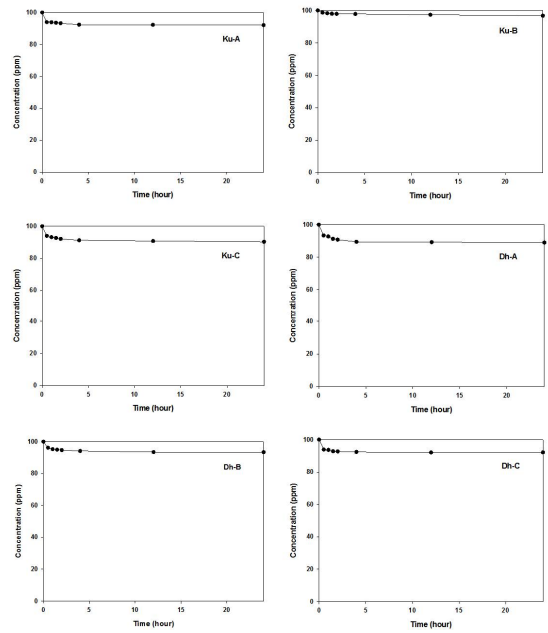


**Fig. 3.** Sorption kinetics of Pb on natural zeolites.

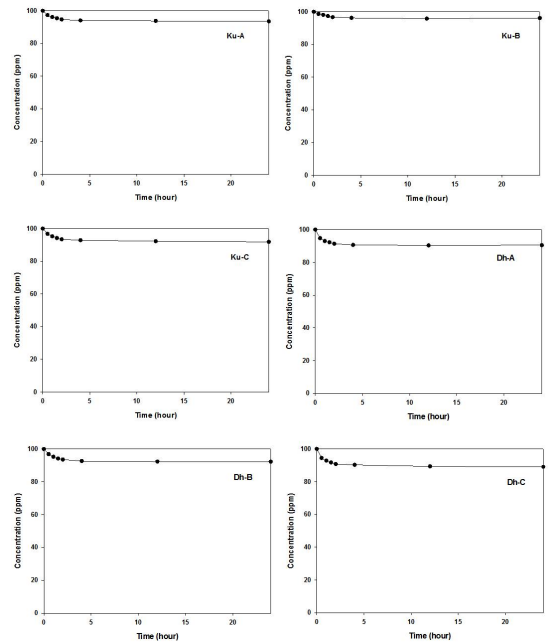
지속적인 무게감량은 온도증가에 따른 제올라이트 내 수분의 탈수와 제올라이트에 흡착된 흡착물질의 탈착으로 인해 나타나는 현상으로 6종의 시료의 무게감소의 차이는 함유된 수분과 흡착물질의 양의 다름에 기인한 것으로 생각된다.

**양이온 교환능 측정**

6종의 천연 제올라이트의 양이온 교환능을 킬달 질소 정량법을 이용하여 측정한 결과 Ku-C 시료의 양이온 교환능이 101.0 meq/100 g으로 가장 높게 나타나고 있으며, Ku-A 및 Ku-B의 시료는 각각 87.8, 72.5 meq/100 g으로 측정되었으며 반면에



**Fig. 4.** Sorption kinetics of Cd on natural zeolites.



**Fig. 5.** Sorption kinetics of Cu on natural zeolites.

Dh-A, Dh-B, Dh-C의 경우 80.0, 87.8, 74.0 meq/100 g으로 나타났다(Table 4). X-선 회절분석 결과 모테나이트의 함량이 가장 높은 Ku-C의 시료가 양이온 교환능도 가장 높게 나타나고 있음을 확

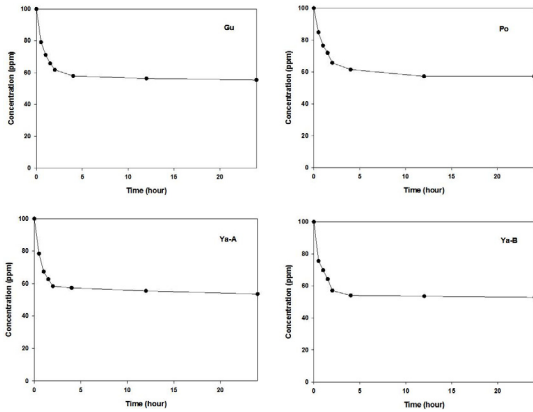


Fig. 6. Sorption kinetics of Pb on natural zeolites.

인할 수 있었다. 상대적으로 6종의 시료 모두 양이온 교환능이 낮게 나타나고 있으며 이는 X-선 회절분석결과 나타난 낮은 제올라이트의 함량의 영향으로 생각된다.

#### 흡착 평형 실험

6종의 천연 제올라이트의 시간에 변화에 따른  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  및  $Cu^{2+}$  이온의 흡착 평형 실험결과를 Figs. 3, 4 및 5에 각각 나타내었다.  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  이온의 흡착률을 각각 비교해보면 모든 시료의 흡착능이 매우 낮게 나타났으며 시료와 흡착 양이온의 종류에 따라 흡착평형에 도달하는 시간이 조금씩 다르나 일반적으로 흡착실험 후 5시간 이내에 대부분의 흡착이 이루어졌으며 최종적으로  $Pb^{2+}$ 의 경우 Dh-B의 시료가  $Cd^{2+}$ 의 경우 Ku-C가  $Cu^{2+}$ 의 경우 Dh-C가 다른 시료에 비해 약간 우수한 흡착률을 보이고 있으나 그 차이가 크지 않게 나타나고 있다. 또한 중금속 이온의 종류에 따른 흡착 특성의 경우도 이온별 흡착률의 차이가 크지 않게 나타나고 있다.

중금속 흡착 특성을 비교 평가하기 위해 이전에 보고된 포항 및 경주산 천연 제올라이트 4종을 동일한 방법으로 흡착실험을 수행하였으며 그 결과를 Figs. 6, 7 및 8에 각각 나타내었다.

비교대상인 4종의 천연 제올라이트의  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  및  $Cu^{2+}$  이온의 흡착결과를 보면 비교대상 시료 4종 모두 흡착률이 본 연구에 사용된 6종의 천연 제올라이트 보다 매우 우수하게 나타났으며, 시료와 흡착 중금속마다 약간의 차이를 보이고 있으나 일반적으로 10시간 이내에 흡착평형에 도달함을 확

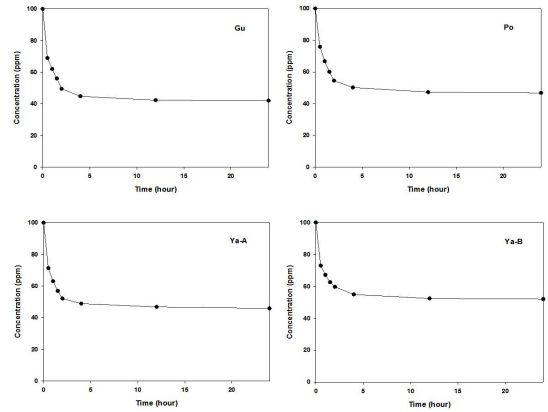


Fig. 7. Sorption kinetics of Cd on natural zeolites.

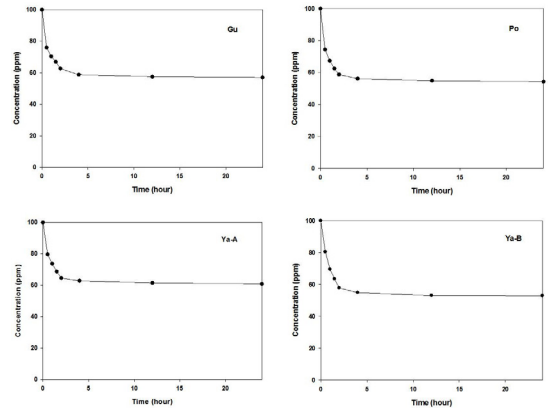


Fig. 8. Sorption kinetics of Cu on natural zeolites.

인할 수 있었다.  $Pb^{2+}$ 의 경우 Ya-B의 시료가  $Cd^{2+}$ 의 경우 Ku 시료가  $Cu^{2+}$ 의 경우 Ya-B가 우수한 흡착률을 보이고 있었으며 중금속 이온의 종류별로 보면  $Cd^{2+}$ 이 가장 높은 흡착률을 보이고 있다.

#### 토의 및 결론

본 연구에서는 국내 포항 지역에서 산출된 천연 제올라이트의 상업적 이용가능성을 확인하기 위해 물리·화학적 특성 분석을 수행함과 동시에  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  및  $Cu^{2+}$ 과 같은 중금속 이온을 이용한 흡착 실험을 수행하였다.

X-선 회절분석결과 6종의 시료 모두에서 모데나이트, 장석류인 알바이트 그리고 석영이 함유되어 있음이 확인되었다. 모데나이트의 함량은 Ku-C의 시료가 다른 시료보다 높게 나타났으며, 양이온 교환능 또한 가장 높게 나타났다. 6종의 시료 모두

**Table 5.** The comparison of mineral content in natural zeolites

Sample	Mineral	Mordenite	Heulandite	Clinoptilolite	Illite	Albite	Quartz
Ku-A <sup>a</sup>	%	13	-	-	-	40	47
Ku-B <sup>a</sup>	%	11	-	-	-	29	60
Ku-C <sup>a</sup>	%	17	-	-	-	36	47
Dh-A <sup>a</sup>	%	11	-	-	-	52	37
Dh-B <sup>a</sup>	%	13	-	-	-	48	39
Dh-C <sup>a</sup>	%	14	-	-	-	40	46
Gu <sup>b</sup>	%	-	100	-	-	-	-
Po <sup>b</sup>	%	78.9	-	11.1	-	-	10.0
Ya-A <sup>b</sup>	%	-	29.2	7.1	60.2	-	3.6
Ya-B <sup>b</sup>	%	-	21.8	22.0	56.2	-	-

<sup>a</sup>in this work. <sup>b</sup>Kim et al., 2014

모데나이트의 함량은 13-17% 정도의 범위를 가지며 석영과 함께 알바이트가 많은 양을 함유하고 있어 상대적으로 낮은 제올라이트 함량을 보여주고 있다. 6종의 시료 모두 동일하게 주성분인 Si 및 Al의 함량이 가장 높았으며 나머지 K, Ca, Na, Fe 및 Mg이 소량 함유되어 있었다. Ku-B에서는 다른 시료와 달리 Ba이 일부 함유되어 있음을 확인하였다.

Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, 및 Cu<sup>2+</sup> 이온의 흡착 실험결과 6종의 시료모두 흡착능이 매우 낮은 것으로 나타났다. 일반적으로 제올라이트의 흡착반응은 주로 양이온 교환방식으로 이루어진다고 알려져 있다(Ames, 1960; Misaelides *et al.*, 1994; Shanableh *et al.*, 1996; Noh, 2003; Peric *et al.*, 2004). 따라서 본 연구에 사용된 6종의 시료의 낮은 중금속 흡착능은 시료에 포함된 낮은 모데나이트의 함량이 주 원인으로 생각된다. 이전 연구에 따르면 국내산 제올라이트 광석의 중금속 이온에 대한 흡착 성향에 있어서 불순광물 성분들은 별다른 영향을 미치지 못하는 것으로 보고된적이 있다(Noh, 2003). 따라서 6종의 시료에 다량 포함된 장석류인 알바이트의 경우 구조적 층간, 체표면이나 결정립 사이에서 약간의 중금속 흡착이 야기될 수 있지만 정도가 미미해 전체적으로 흡착능에 별다른 영향을 주지는 못할 것으로 생각된다. 일반적으로 이온교환 용액의 농도가 증가할수록 흡착능이 감소하는 것으로 알려져 있다. 따라서 흡착실험 시 사용된 이온교환용액의 농도도 흡착력이 낮게 나타나는 한 가지의 요인으로 작용할 수 있다고 사료된다.

이전 연구에서 보고된 천연 제올라이트 시료 4종과 본 연구에 사용된 6종의 시료의 흡착 결과를 비교해 보면, 중금속 이온들이 종류에 따라 약간의 차이를 보이지만 비교대상인 4종의 시료가 월등히 흡착능이 우수함을 나타내고 있다. 이는 시료에 포함된 제올라이트의 종류와 함량이 흡착능에 크게 영향을 미친 것으로 사료된다. Table 5에 나타난 바와 같이 본 연구에 사용된 6종의 시료의 경우 모데나이트의 함량이 13-17% 정도로 매우 낮은 반면에 비교 대상인 4종의 시료의 경우 높은 제올라이트의 함량을 보여주고 있다. 또한 제올라이트의 중금속 흡착능력은 광석에 포함된 제올라이트의 종류에 따라 현격한 차이를 나타낸다고 보고되고 있다(Non, 2003). 국내에서 산출되는 천연 제올라이트의 경우 천연 그대로의 광석일 경우 클라이놉티로라이트 광석이 일반적으로 흡착능력이 우수한 것으로 평가되고 있으나 광석의 제올라이트의 함량을 감안하여 광물 단위로 평가하면 흡착능력은 페리어라이트 > 클라이놉티로라이트(모데나이트) > 홀란다이트의 순서로 정해진다고 알려져 있다(Noh, 2003). 비교 대상인 4종의 시료 중 Gu는 대부분이 홀란다이트로 구성되어 있으며 Po의 경우 주성분이 모데나이트이며 그외 클라이놉티로라이트가 포함되어 있으며 Ya-A와 Ya-B의 경우 홀란다이트 및 클라이놉티로라이트와 점토 광물로서 흡착능이 우수한 일라이트가 포함되어 있다. 따라서 본 연구에 사용된 6종의 천연 제올라이트와 달리 비교 대상 시료로 사용된 4종의 천연 제올라이트의 경우



흡착능이 우수한 제올라이트가 고르게 함유되어 있어 흡착 성능이 우수한 것으로 생각된다.

본 연구에 사용된 6종의 시료의 경우 제올라이트의 함량이 낮아 천연 그대로의 광석을 흡착제로 사용하는데 제한이 있으므로 다양한 방법의 전처리 과정을 통한 성능 향상이 필요하다고 할 수 있다.

## 사 사

본 연구는 환경부의 토양 지하수 오염방지 기술개발 사업(The GAIA project)에서 지원받았습니다(과제번호 : 2015000550008).

## REFERENCES

- Ames, L.L. (1960) The cation sieve properties of clinoptilite. *American Mineralogist*, 45, 689-700.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Brica, R.M., and Adrian, D.D. (1999) A review of potentially low coats sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33, 2469-2479.
- Breck, D.W. (1974) Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons, New York, 529 p.
- Cabrera, C., Gabaldon, C., and Marzel, P. (2005) Technical note sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 477-481.
- Choi, E.Y. and Kim, Y. (1999) Two anhydrous Zeolite X crystal structures,  $\text{Ca}_{18}\text{Tl}_{56}\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}$  and  $\text{Ca}_{32}\text{Tl}_{28}\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}$ . *Journal of the Korean Chemical Society*, 43, 384-392.
- Colelia, C. (1996) Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineralium Deposita*, 31, 554-562.
- Colin, A.F., Jeremy, L.B., and Lau, Y.L. (2001) Solid-state NMR detection, characterization, and quantification of the multiple aluminum environments in US-Y catalysts by  $^{27}\text{Al}$  MAS and MQMAS experiments at very high field. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 5285-5291.
- Erdem, E., Karapinar, N., and Donat, R. (2004) The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 309-314.
- Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., and Grigoropoulou, H.P. (2003) Ion exchange of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Cr}^{3+}$  on natural clinoptilolite selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261, 49-54.
- Kim, H.S., Ko, S.O., and Lim, W.T. (2011) Single-crystal structure of partially dehydrated partially  $\text{Mg}^{2+}$ -exchanged Zeolite Y (FAU),  $|\text{Mg}_{30.5}\text{Na}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}|\text{[Si}_{117}\text{Al}_{75}\text{O}_{384}\text{]}\text{-FAU}$ . *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32, 3696-3701.
- Kim, H.S., Park, W.K., Lee, H.Y., Park, J.S., and Lim, W.T. (2014) Characterization of natural zeolite for removal of radioactive nuclides. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 27, 41-51 (in Korean with English abstract).
- Kim, Y., Kim, D.S., Jang, S.B., and Park, S.Y. (1996) b) Studies on the removal of metal ions with domestic pohang zeolites and synthetic zeolites. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 18, 587-602 (in Korean with English abstract).
- Kocaoba, S., Orhan, Y., and Akyuz, T. (2007) Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*, 214, 1-10.
- Lim, W.T., Jang, B.D., Park, M., Jung, S.W., Chang, C.W., and Heo, N.H. (2002) A study on the synthesis of pure zeolite Rho. *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 13, 1-6 (in Korean with English abstract).
- Lim, W.T., Seo, S.M., Kim, K.H., Lee, H.S., and Seff, K. (2007) Six single-crystal structures showing the dehydration, deamination, dealumination, and decomposition of  $\text{NH}_4^+$ -Exchanged Zeolite Y (FAU) with increasing evacuation temperature. Identification of a Lewis acid site. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 18294-18306.
- Lin, S.H. and Juang, R.S. (2002) Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials B*, 92, 315-326.
- Misaelides, P., Godelitsas, A., Charision, V., Ioannou, D., and Charistos, D. (1994) Heavy metal uptake by zeoliferous rocks from metaxades, thrace, greece: an exploratory study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 183, 159-166.
- Noh, J.H. (2003) Study of utilization of natural zeolites as functional materials for water purification (II): Adsorption properties of heavy metal ions by domestic zeolites. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 16, 201-213 (in Korean with English abstract).
- Peric, J., Trgo, M., and Vukojevic, M.N. (2004) Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite a comparison of adsorption isotherms. *Water Research*, 38, 1893-1899.

- Seo, G. (2005 a) Introduction of zeolite. Chonnam National University Press, Gwangju, 20 p.
- Seo, G. (2005 b) Introduction of zeolite. Chonnam National University Press, Gwangju, 192 p.
- Shanableh, A. and Kharabsheh A. (1996) Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 45, 207-217.
- Shin, E.C., Park, J.J., Jeong, C.G., and Kim, S.H. (2014) Adsorption characteristics evaluation of natural zeolite for heavy-metal contaminated material remediation. *Journal of Korean Geosynthetic Society*, 13, 59-67 (in Korean with English abstract).
- Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G., and Schulze, R. (2005) Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. *Environmental Science and Technology*, 39, 4606-4613.
- 
- Received November 27, 2015, Revised December 11, 2015, Accepted December 17, 2015, Responsibility Editor: YunDeuk Jang