

ORIGINAL ARTICLE

제주 스크리아로부터 합성한 제올라이트에 의한 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 의 흡착 특성

김정태 · 이창한¹⁾ · 감상규^{2)*}

제주축협 축산물공판장, ¹⁾부산가톨릭대학교 환경행정학과, ²⁾제주대학교 환경공학과

Adsorption Characteristics of Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} by Zeolite Synthesized from Jeju Scoria

Jung-Tae Kim, Chang-Han Lee¹⁾, Sang-Kyu Kam^{2)*}

Jeju Livestock Research Center, Jeju 63038, Korea

¹⁾Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

²⁾Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

Abstract

The characteristics of heavy metal ion (Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+}) adsorption by zeolite synthesized from Jeju scoria using the fusion and hydrothermal method, were studied. The synthetic zeolite was identified as a Na-A zeolite by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy images. The equilibrium of heavy metal ion adsorption by synthetic zeolite was reached within 60 min for Ni^{2+} and Zn^{2+} , and 90 min for Cr^{3+} . The uptake of heavy metal ions increased with increasing pH in the range of pH 3-6 and the uptake decreased in the order of $\text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. For initial heavy metal concentrations of 20-250 mg/L at nonadjusted pH, the adsorption of heavy metal ions was well described by the pseudo second-order kinetic model and was well fitted by the Langmuir isotherm model. The maximum uptake of heavy metal ions obtained from the Langmuir model, decreased in the order of $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$, differing from the effect of pH on the uptake, which was mainly based on the different pH of the solutions.

Key words : Scoria, Synthetic zeolite, Adsorption, Heavy metal ions

1. 서론

중금속은 많은 산업 분야에서 점점 중요하게 사용되고 있으며, 이러한 다양한 산업활동으로 인하여 폐수 중에는 다양한 종류의 중금속이 함유되어 있다. 수중 중금속 오염은 주요한 환경 분야의 관심사였고, 이는 중금속

이 생물농축현상 및 독성을 유발하므로 인간의 건강 및 환경의 안정성에 크게 위험이 되어 왔기 때문이다 (Duruibe et al., 2007; Ola, 2007; Ramteke and Gogate, 2016). 금속제련 및 광물가공을 포함한 다양한 산업장에서 발생하는 산업폐수에는 Ni, Zn 및 Cr 등의 중금속을 포함한 다양한 중금속이 함유되어 있으며,

Received 22 April, 2020; Revised 25 June, 2020;

Accepted 14 July, 2020

*Corresponding author: Sang-Kyu Kam, Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea
Phone : +82-64-754-3444
E-mail : sakyukam@jejunu.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

일부 중금속은 500 mg/L와 같은 높은 농도를 함유하고 있으며(Matis et al., 1998), 또한 제주도는 화산지역이라는 지역적 특성으로 토양 중 Ni, Zn 및 Cr 등의 중금속이 매우 높은 농도로 존재하고 있다(Kim et al., 2015). 중금속을 함유하는 폐수는 방류하기 전에 효율적으로 처리하기 위한 기술이 요구된다.

중금속으로 오염된 하폐수로부터 중금속을 제거하는 방법으로 화학적 침전법, 용매추출법, 전기투석법, 역삼투압법, 이온교환법 및 흡착법 등이 있다. 중금속 제거를 위한 대부분의 공정은 고가의 경비가 필요하거나 높은 운전경비 또는 잔류 중금속 슬러지 처리 같은 문제점을 갖고 있다(Hui et al., 2005; Ola, 2007). 흡착법 또는 이온교환법의 경우 흡착제 또는 이온교환제로서 활성탄, 실리카겔, 활성알루미나 및 이온교환수지 등이 널리 사용되고 있는데, 이들은 물리화학적 하폐수처리에 많이 사용되고 있으나 고가이기 때문에 이온교환 또는 흡착처리 능력이 우수함에도 불구하고 일반적으로 대량 소비가 되지 않고 특수한 경우에만 이용되고 있어 풍부하고 손쉽게 구할 수 있으면서도 가격이 저렴하고 경제적인 재료의 개발이 요구되어(Lee and Suh, 1996), 제주도의 화산지역이라는 지역적 특성 때문에 다량 산재하고 있는 스크리아 또는 육지부의 황토, 석탄 연소시 발생하는 석탄회를 흡착제로 활용하였으나 이의 흡착능이 낮아(Lee and Suh, 1996; Kam et al., 2002), 이들의 물리화학적 특성을 이용하여 알카리 처리하여 제올라이트를 합성하였고(Henmi, 1987; Jeon et al., 2004; Lee et al., 2005), Cs^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} 등의 중금속 제거에 활용한 결과 우수한 성능을 보임을 알 수 있었다고 보고하고 있다(Kam et al., 2003; Lee et al., 2003; Kam et al., 2011a, 2011b).

본 연구에서는 수중 존재시 인간 및 생태계에 위해를 유발하는 중금속 이온 중 금속제련, 금속가공 등 다양한 중금속 관련 산업체로부터 발생하여 폐수 중에 높은 농도로 함유하거나 제주도의 지역적 특성으로 토양 중 매우 높은 농도로 존재하여 수계에 존재할 가능성이 높은 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 을 대상으로 이들 중금속을 제거하기 위하여 제주도에 다량 산재해 있는 스크리아로부터 용융 및 수열합성에 의해 제올라이트를 합성하여 이들 중금속 이온의 흡착 특성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 합성 제올라이트는 (주)송이산업에서 구입한 제주 스크리아를 이용하여 용융/수열합성에 의해 제올라이트를 합성하였다(Lee et al., 2018). 즉, 합성조건으로는 SiO_2/Al_2O_3 몰비를 2.5로 고정하고 Si와 Al 추출을 위한 알카리 시약은 NaOH를 사용하여 NaOH:scoria의 혼합비(w/w)를 1.8로 하여 하여 500°C에서 1 시간동안 용융시키고, 소성된 시료를 수용액에서 교반하면서 숙성 및 결정화 과정을 거쳐 제올라이트를 제조하였으며, 탈이온수로 중성이 될 때 까지 충분히 세척하고 105°C에서 2 시간 건조한 후 분쇄하여 170 mesh 이상인 것을 선별하여 실험에 사용하였다.

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 또는 일급 시약을 사용하였다.

2.2. 특성 분석

본 연구에 사용한 합성한 제올라이트의 특성을 파악하기 위해 합성 제올라이트의 광물조성은 X-선 회절분석기(XRD, D8 Advance, Bruker AXS, Germany)를 사용하여 X-선 회절시험을 하였으며, 화학조성은 X-선 형광광도계(XRF, Philips PW2400, USA)를 사용하여 분석하였고, 표면분석은 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4200, Japan)를 이용하여 관찰하였다.

2.3. 중금속 이온 흡착 실험

합성한 제올라이트에 의한 중금속 이온(Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+}) 흡착 특성은 회분식으로 진행하였으며, 중금속 이온의 접촉시간의 영향 및 pH의 영향 등의 실험을 통해 조사하였다.

흡착 실험은 500 mL 삼각플라스크에 20~250 mg/L의 Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+} 용액 200 mL와 합성 제올라이트 0.1 g을 넣은 후 수평진탕기(Sci Labshake, SSO-2D, Korea)로 200 rpm 속도로 교반하면서 일정 시간마다 2 mL의 시료를 채취하였다. 이 때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 20°C의 일정온도로 유지시켰으며, 시간에 따른 농도변화를 측정하여 평형에 도달하였을 때 실험을 종료하였다.

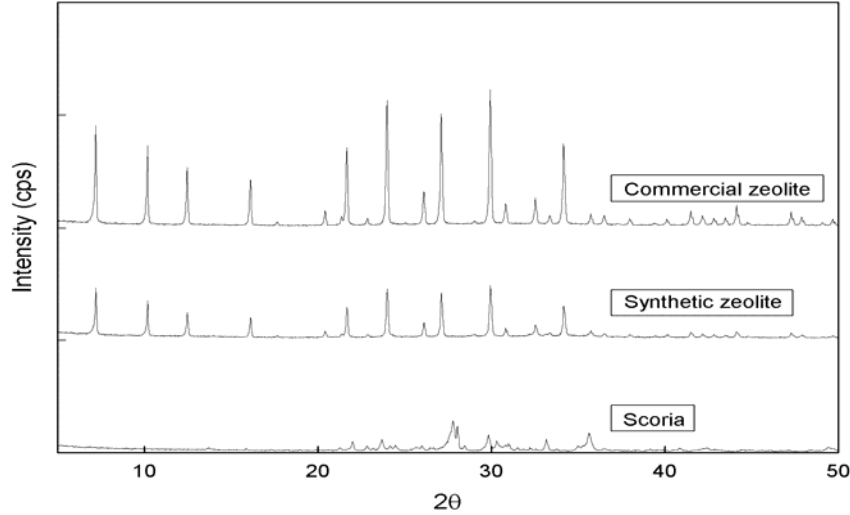


Fig. 1. XRD patterns of zeolite synthesized from Jeju scoria and commercial product (Na-A zeolite).

중금속 이온의 흡착에 미치는 pH의 영향을 살펴보기 위하여 50 mg/L의 각 중금속이온 용액 200 mL를 HNO₃/NaOH 용액으로 초기 pH를 3~6으로 조정하여 실험을 수행하였다.

채취한 시료는 원심분리기(Eppendorf, Centrifuge 5415c, Germany)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심 분리한 후 상등액을 취하여 원자흡수분광광도계(Perkin Elmer, AAnalyst 400, USA)로 분석하였다.

합성 제올라이트에 흡착된 각 중금속 이온의 흡착량 q_t 및 q_e 는 각각 식(1), 식(2)와 같이 계산하였다.

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2)$$

여기서 q_t , q_e 는 각각 시간 t 및 평형에서의 합성 제올라이트의 흡착량(mg/g), C_0 는 용액 중 중금속 이온의 초기 농도(mg/L), C_t 및 C_e 는 각각 시간 t 및 평형에서 용액 중 중금속 이온 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), m 은 흡착제의 양(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성제올라이트의 특성

제주 스크리아, 제주 스크리아로부터 합성된 제올라이트(synthetic zeolite) 및 상용되고 있는 제올라이트(commercial zeolite)의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 합성 제올라이트 및 상용 제올라이트는 2θ 가 7.18~34.18의 범위에서 피크의 위치가 서로 일치하며, Treacy and Higgins(2001)가 제시한 Na-A형 제올라이트(Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈·27.4H₂O)의 XRD 피크의 특성과 일치하였다. Jeon et al.(2004)은 제주 스크리아로부터 Na-P1, sodalite, analcime, nepheline hydrate, cancrinite 등의 5종류의 제올라이트를 합성하였지만 본 연구에서는 새로운 형태의 Na-A 제올라이트를 합성하였다.

Fig. 2는 제주 스크리아, 합성 제올라이트 및 상용 제올라이트의 SEM 사진을 나타낸 것으로, 제주 스크리아는 무정형 입자 구조를 나타내지만, 용융/수열합성에 의해 합성된 제올라이트는 스크리아 표면에 정육면체 결정입자 군들이 형성되었으며, 상용 제올라이트도 거의 유사한 결정구조를 나타내었다. 따라서 XRD 피크와 SEM 이미지에서 모두 Na-A 제올라이트가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

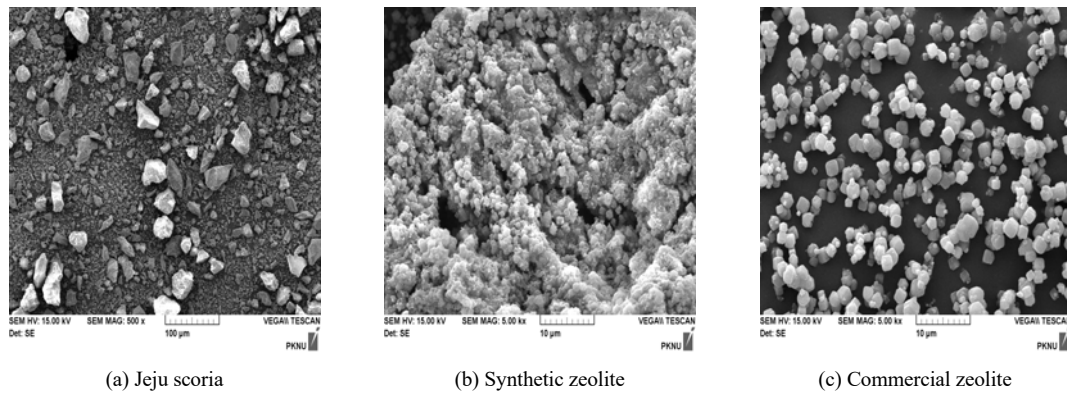


Fig. 2. SEM images of (a) scoria, (b) synthetic zeolite, and (c) commercial zeolite.

Table 1. Chemical composition of Jeju scoria, synthetic zeolite and commercial zeolite

Composition (%)	Jeju scoria	Synthetic zeolite	Commercial zeolite
SiO ₂	54.3	42.3	59.3
Al ₂ O ₃	14.4	23.8	26.7
Na ₂ O	3.4	18.7	13.3
CaO	7.2	5.7	0.8
Fe ₂ O ₃	8.7	6.3	
MgO	4.0	1.1	
TiO ₂	2.4	1.5	
etc.	5.5	0.7	
Total	100.0	100.0	100.0
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio	6.38	3.02	3.77
Si/Al molar ratio	3.19	1.51	1.89

Table 1은 제주 스크리아, 합성 제올라이트 및 상용 제올라이트의 화학조성을 나타낸 것으로, 제주 스크리아의 Si/Al 몰비율은 3.19 이었으나 합성 제올라이트는 몰비율은 1.51로 감소하였고, 이는 상용 Na-A 제올라이트의 몰비율 1.89에 매우 근접함을 알 수 있었다.

3.2. 접촉시간의 영향

본 연구에서 합성된 제올라이트의 중금속 이온(Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cr³⁺) 용액의 접촉시간에 따른 중금속 이온의 농도 변화를 알아보기 위하여 합성 제올라이트 0.1 g을 사용하고 중금속 이온의 농도를 20~250 mg/L로 변화시켜 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에 보듯이 Ni²⁺, Zn²⁺, 및 Cr³⁺의 흡착은 농도에 관계없이 30분까지는 빠르게 감소하다가(최대 흡착량의

90%) 시간이 지날수록 서서히 감소하여 Ni²⁺ 및 Zn²⁺의 경우 60 min, Cr³⁺의 경우 90 min 이내에 평형에 도달하였다. 이러한 결과는 석탄재로부터 합성한 4A 제올라이트를 이용한 수 중 Ni²⁺ 및 Zn²⁺의 흡착에서 pH 4 용액의 경우 흡착 평형이 60분 이내에 도달하고, Cr³⁺의 경우는 Ni²⁺ 및 Zn²⁺의 흡착보다는 다소 많은 시간이 소요된다는 결과(Hui et al., 2005)와 유사하였다. 또한 본 연구에서 Ni²⁺ 및 Zn²⁺의 흡착평형은 제주 스크리아로부터 합성한 다른 제올라이트인 Na-P1, sodalite, analcime, nepheline hydrate, cancrinite 제올라이트에 의한 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Sr²⁺ 및 Mn²⁺ 등의 중금속 이온의 흡착 평형은 대부분 60 min 이내에 도달하였다는 결과(Hyun, 1999)와 일치하였다. 그러나 Cr³⁺의 흡착에 대해서는

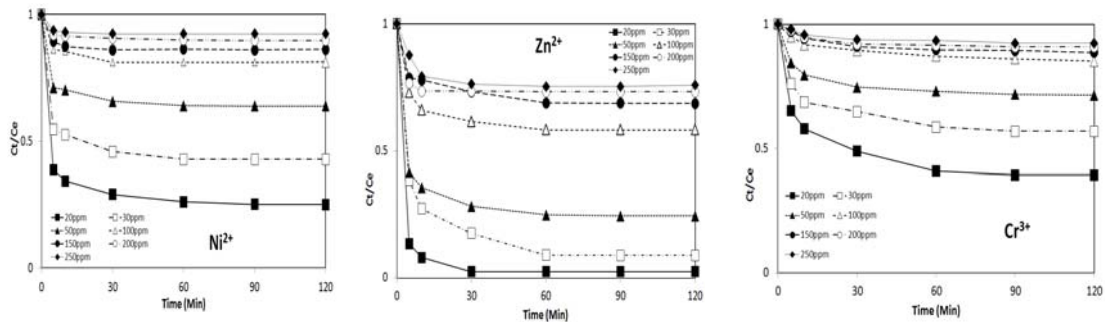


Fig. 3. Effect of contact time and initial heavy metal concentration on the adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ by synthetic zeolite at nonadjusted pH (synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, Temp. = 20 °C).

평형에 도달하는데 다소 많은 시간이 소요되었는데, 이는 흡착에 관련된 제올라이트의 세공 크기, 중금속 이온의 반경, 수화반경 및 수화에너지, 이온 교환 후 용액 pH 변화 등의 복합적인 상호 작용에 의한 것으로 판단된다.

상기 그래프에서 합성 제올라이트의 중금속의 종류에 따른 선택성을 검토할 목적으로 중금속 초기 농도 50 mg/L에 대한 평형 흡착능을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 합성 제올라이트의 중금속 흡착능은 Zn²⁺ > Ni²⁺ > Cr³⁺의 순으로 감소함을 알 수 있는데, 이러한 결과는 Hui et al.(2005)에 의한 석탄재로부터 합성된 4A 제올라이트의 pH 4 용액에서 Cr³⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺의 순서와 차이를 보임을 알 수 있었는데 이는 본 연구에서는 반응 용액의 pH를 조절하지 않은 조건에서 연구를 수행하였고, 초기 농도 50 mg/L에서 Ni²⁺,

Zn²⁺, Cr³⁺의 초기 pH는 각각 6.1, 5.8, 3.2를 보여 합성 제올라이트의 중금속에 대한 선택성 외에 pH에 따른 흡착능의 차이에 의한 것으로 사료되며, Zn²⁺은 Ni²⁺에 비해 매우 높은 흡착능을 보였는데 이러한 차이는 Zn²⁺의 높은 선택성에 의한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 pH의 영향에서 자세히 검토될 것이다.

3.3. pH의 영향

용액 중의 pH는 흡착 공정에서 매우 중요한 인자이고, 중금속 이온의 제거는 일반적으로 pH가 증가할수록 증가한다(Elliot and Huang, 1981). 그러나 일반적으로 중금속 이온은 pH 7 이상에서는 수용액중의 OH⁻ 이온과 중금속 이온과의 곱이 각 중금속 이온 수산화물의 용해적(Ksp)를 초과하게 되어 수산화 침전물을 형성하여 순수한 중금속 이온 제거 반응을 어렵게 한다. 따라서 본 연구에서 합성된 제올라이트에 의한 Ni²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺의 흡착능에 미치는 pH의 영향을 검토하기 위해 50 mg/L 200 mL의 각 중금속 용액의 초기 pH를 3~6으로 조절하고 여기에 합성 제올라이트 0.1 g 가한 후 평형 흡착량을 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 pH가 감소함에 따라 각 이온의 흡착량은 감소함을 알 수 있는데 이는 낮은 pH에서는 높은 농도로 존재하는 H₃O⁺ 이온이 합성 제올라이트 내의 이온교환 부위에 대해 중금속 이온과의 경쟁적 반응 때문인 것으로 사료되며(Kam et al., 2003, 2011a, 2011b), 중금속 이온 사이에서는 Cr³⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺의 순으로 감소함을 알 수 있는데, 이러한 결과는 Hui et al.(2005)의 석탄재로부터 합성된 4A 제올라이트에 의한

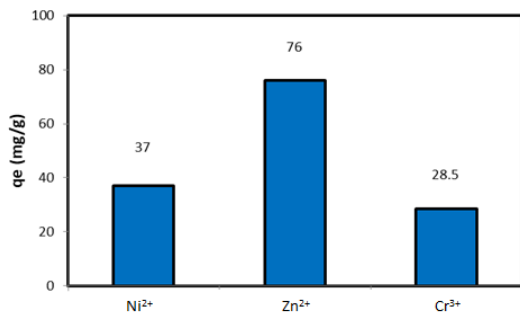


Fig. 4. Comparison of the adsorptivity of Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ by synthetic zeolite at equilibrium state and nonadjusted pH (initial heavy metal concentration : 50 mg/L, synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, Temp. = 20 °C).

중금속 흡착 결과와 동일하나 상기 Fig. 4와는 다른 결과를 보임을 알 수 있는데, pH 3 및 pH 4에서는 합성제올라이트의 흡착 부위에 대한 이들 중금속 이온의 선택성에 기인하며, pH 5 이상에서는 Cr^{3+} 의 경우 매우 높은 흡착능을 보임을 알 수 있는데, 이는 Cr^{3+} 의 흡착능과 함께 용액 중의 Cr^{3+} 농도와 OH^- 농도의 곱이 Cr^{3+} 의 수산화물 용해적($K_{sp}, \text{Cr}(\text{OH})_3 = 6.7 \times 10^{-31}$)을 초과하여 침전이 생성되기 때문이다. 이러한 결과는 제주 스크리아를 이용한 Cr^{3+} 의 흡착에서도 동일한 결과를 얻었다(Cho, 1999). 그러나 Ni^{2+} 및 Zn^{2+} 은 본 연구의 pH 범위에서 사용한 중금속 농도로서는 이들 중금속의 수산화물 용해적($K_{sp}, \text{Ni}(\text{OH})_2 = 8.7 \times 10^{-19}$, $K_{sp}, \text{Zn}(\text{OH})_2 = 1.1 \times 10^{-18}$)보다 낮은 값을 보여 이들 중금속 이온의 제거는 합성 제올라이트의 흡착 부위에 대한 이온교환반응에 의해서만 일어날 것이다.

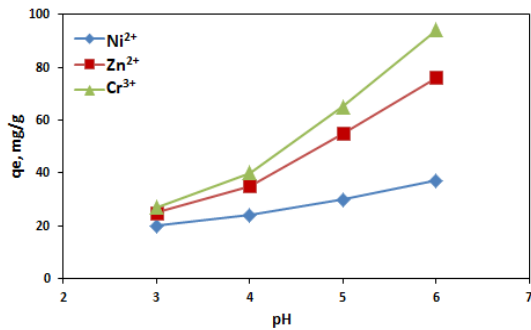


Fig. 5. Effect of pH on the adsorption of Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} by synthetic zeolite (synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, Temp. = 20°C).

3.4. 흡착 속도

흡착 공정을 설계하거나 해석하기 위해서는 흡착속도가 고려되어야 한다. 본 연구의 합성 제올라이트에 의한 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} 의 흡착 속도를 알아보기 위하여 흡착 실험결과로부터 얻어진 결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 검토하였다.

유사 1차 속도식은 식 (3)과 같고(Lagergren, 1898), 유사 2차 속도식은 식 (4)와 같다(Ho와 McKay, 1999).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

여기서 k_1 , k_2 는 각각 유사 1차 속도상수(1/min), 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이다.

합성 제올라이트와 중금속 이온과의 접촉시간에 따른 흡착실험 결과로부터 얻은 Fig. 3의 결과를 식 (3) 및 식 (4)에 각각 적용하여 각각 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었고, 그래프의 절편 및 기울기로부터 구한 파라미터들을 Table 2에 정리하여 제시하였다.

Table 2에서 보듯이 합성 제올라이트에 의한 흡착 실험 결과를 유사 1차 속도식 및 유사 2차 속도식에 적용하였을 때, Ni^{2+} 의 경우 결정계수(r^2)는 각각 0.6366~0.9504, 0.9994~0.9999, Zn^{2+} 의 경우 r^2 은 각각 0.7517~0.9477, 0.9982~0.9999, Cr^{3+} 의 경우 r^2 은 0.9068~0.9885, 0.9883~0.9985으로 합성 제올라이트와 중금속 이온(Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+}) 용액의 흡착 결과는 모두 유사 2차 속도식에 잘 만족하였다.

이러한 결과는 Hui et al.(2005)의 석탄재로부터 합성한 4A 제올라이트에 의한 중금속 흡착 실험에서 Ni^{2+} 을 제외한 Zn^{2+} , 및 Cr^{3+} 의 흡착 결과와 일치하며, 숄폰산기로 sol-gel 공정에 의해 합성한 혼성의 실리카 흡착제에 의한 Cr^{3+} 의 흡착도 유사 2차 속도식에 잘 만족한다는 결과(Gomez-Gonzales et al., 2014)와 일치하고 있다. 제올라이트에 의한 중금속 이온의 이온교환 속도는 액층 경막확산(film diffusion)과 입자내 세공확산(particle diffusion) 및 화학적 이온교환 반응(chemical ion exchange) 등 3단계에 의해 지배되고(Faghihian, et al., 2013), 본 연구의 합성 제올라이트에 의한 중금속 이온의 흡착속도는 유사 2차 속도식에 따르므로 중금속 이온의 흡착속도는 화학적 이온 교환 반응에 의해 지배된다고 보여진다(Ho와 McKay, 1999; Taty-Costodes et al., 2003).

3.5. 흡착등온식

본 연구의 합성 제올라이트에 의한 중금속 이온(Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+})의 회분식 흡착 실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 등온식은 단분자층 흡착을 기초로 하여 만들어진 가장 일반적인 등온 모델식으로 식 (5)와 같이 표현되며(Langmuir, 1918), Freundlich 등온식은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착을 설명하며 식 (6)과 같이 표현된다(Freundlich, 1906).

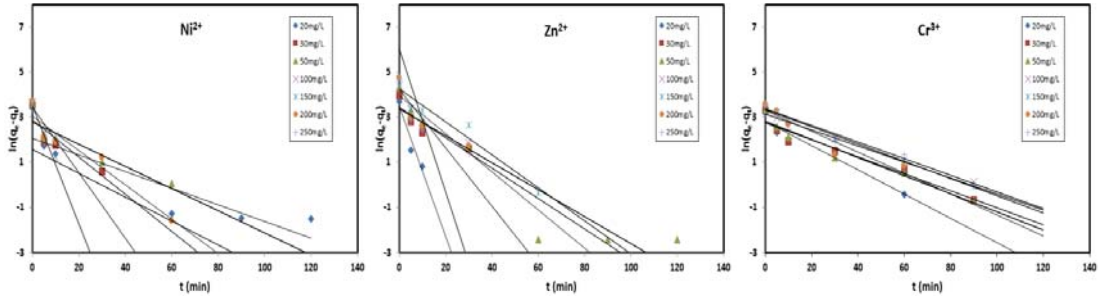


Fig. 6. Plots of the pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ by synthetic zeolite at nonadjusted pH (synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, Temp. = 20 °C).

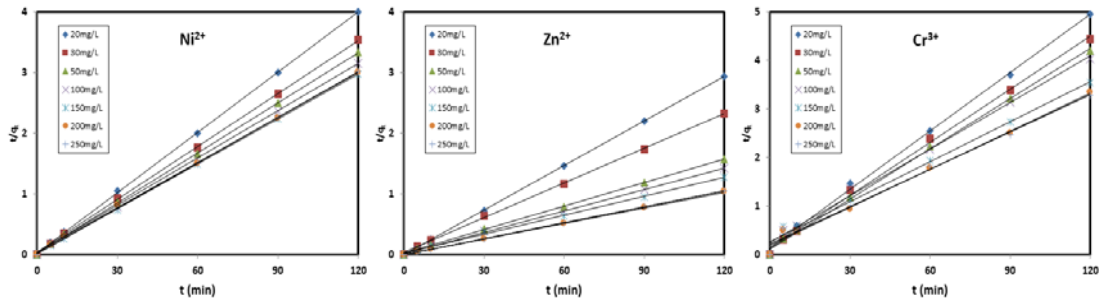


Fig. 7. Plots of the pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ by synthetic zeolite at nonadjusted pH (synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, Temp. = 20 °C).

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

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

여기서 q_{max} 는 최대 흡착량(mg/g), k_L 은 Langmuir 상수(L/mg), k_F 는 Freundlich 상수((mg/g)(L/mg)^{1/n}), 1/n은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

Fig. 3의 실험 결과로부터 각 중금속 용액 20~250 mg/L에 대한 용액 중 평형 농도(C_e)와 평형흡착량(q_e)를 구하여 식 (5) 및 식 (6)에 적용하여 각각 Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었고, 얻어진 흡착 등은 파라미터 값들을 Table 3에 정리하였다.

Table 3에서 보듯이 본 연구에서 수행한 농도 범위 내에서 합성 제올라이트에 의한 각 중금속 이온의 흡착은 Freundlich 식($r^2 = 0.9035 \sim 0.9355$) 보다는 Langmuir

식($r^2 = 0.9509 \sim 0.9871$)이 보다 나은 적합성을 보임을 알 수 있으며, 최대 흡착량은 Ni²⁺, Zn²⁺, 및 Cr³⁺에 대해 각각 39.6 mg/g, 112.1 mg/g, 32.7 mg/g으로, Zn²⁺ > Ni²⁺ > Cr³⁺의 순으로 감소하였으며, Zn²⁺은 Ni²⁺ 및 Cr³⁺에 비해 각각 2.8배, 3.4배 높았다. 본 연구의 흡착등온식에서는 pH를 조절하지 않은 조건에서 수행하였고, 이 경우 Ni²⁺, Zn²⁺, 및 Cr³⁺의 반응 초기 pH는 각각 6.05~6.16, 5.53~5.85, 2.73~3.51이었고 이러한 pH 영향이 합성 제올라이트의 중금속 흡착에 크게 영향을 미친 것으로 판단된다. 즉, Zn²⁺의 매우 높은 흡착량은 반응 용액의 pH가 5.5 이상이고 합성 제올라이트의 이온교환 부위에 대한 우수한 선택성에 기인하여, Ni²⁺은 용액 pH가 6이상으로 가장 높은 pH를 보였으나 다소 낮은 흡착량은 낮은 선택성때문이며, Cr³⁺의 가장 낮은 흡착량은 반응 용액의 pH가 3부근으로 높은 농도로 H₃O⁺ 이온과 경쟁적 반응 때문이다. 이러한 결과는 석탄재로부터

Table 2. Kinetic data calculated for the adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ by synthetic zeolite at nonadjusted pH

Ions	Co (mg/L)	qe(exp) (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			k ₁ (1/min)	q _e (mg/g)	r ²	k ₂ (g/mg·min)	q _e (mg/g)	r ²
Ni ²⁺	20	30.23	0.0369	7.92	0.8109	0.033025	30.28	0.9998
	30	33.98	0.0824	17.85	0.8109	0.029097	34.37	0.9997
	50	37.17	0.0493	16.35	0.8413	0.027465	36.41	0.9997
	100	37.90	0.1451	28.33	0.8224	0.025926	38.57	0.9994
	150	40.29	0.0529	4.77	0.6366	0.024670	40.54	0.9998
	200	40.02	0.0761	21.25	0.9297	0.024688	40.50	0.9995
	250	39.80	0.2619	33.49	0.9504	0.025002	40.00	0.9999
Zn ²⁺	20	40.87	0.2879	31.86	0.9177	0.024381	41.02	0.9999
	30	51.57	0.0675	30.93	0.8114	0.019049	52.50	0.9993
	50	75.99	0.0598	29.32	0.8542	0.012926	77.36	0.9994
	100	83.78	0.0758	52.36	0.8558	0.011727	85.27	0.9994
	150	94.00	0.0729	69.42	0.9457	0.010383	96.31	0.9982
	200	115.97	0.0847	52.74	0.7517	0.008547	117.01	0.9998
	250	114.00	0.1291	67.63	0.9477	0.008710	114.81	0.9999
Cr ³⁺	20	24.26	0.0539	16.79	0.9618	0.040085	24.95	0.9981
	30	27.00	0.0365	15.59	0.9393	0.036472	27.42	0.9977
	50	28.50	0.0427	16.79	0.9492	0.034411	29.06	0.9985
	100	29.74	0.0411	23.08	0.9754	0.032054	31.2	0.9925
	150	33.87	0.0394	28.48	0.9885	0.027547	36.3	0.9888
	200	35.95	0.0465	27.67	0.9068	0.026164	38.22	0.9915
	250	36.50	0.0368	28.93	0.9251	0.025551	39.14	0.9883

합성한 4A 제올라이트에 의한 중금속 이온 흡착에서 pH 3 및 pH 4로 조절한 용액에서 흡착능은 Cr³⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺의 순으로 감소하였다는 보고(Hui et al., 2005)와 차이를 보이고 있으나 석탄재, 천연 클링커로부터 합성한 faujasite, Na-phillipsite 등의 제올라이트를 이용하여 산성광산배수로부터 중금속의 제거 연구를 수행한 결과 중금속의 선택성은 Zn²⁺ > Ni²⁺ > Cr³⁺의 순으로 보고하였다는 결과(Rios et al., 2008), 메타카올린에 기인한 지오폴리머의 미세구조, 기계적 성질 및 중금속 흡착에 미치는 천연 제올라이트의 영향(Andrejkovicova et al., 2016)에서 중금속 흡착의 선택성은 Zn²⁺ > Cr³⁺ 이었다고 보고한 결과와 일치하고 있다. 이들 연구에서는 용액의 pH를 조절하지 않고 수행하였다. 따라서 제올라이트에 의한 중금속 흡착 실험에서 반응 조건 및 흡착제의 성

질에 의해서 중금속 흡착능은 큰 차이를 보인다고 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 제주도 곳곳에 다량 산재해 있는 스코리아를 용융/수열법에 의해 제올라이트를 합성하여 합성된 제올라이트의 특성과 회분식 반응기에서 수중의 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cr³⁺ 이온의 흡착특성을 검토하였다.

본 연구의 제주 스코리아로부터 합성된 제올라이트를 XRD의 피크 및 SEM 이미지에 의해 합성된 제올라이트는 Na-A 제올라이트임을 확인할 수 있었다.

합성 제올라이트에 의한 Ni²⁺, Zn²⁺의 흡착은 60 min 이내에, Cr³⁺의 흡착은 경우 90 min 이내에 평형에 도달

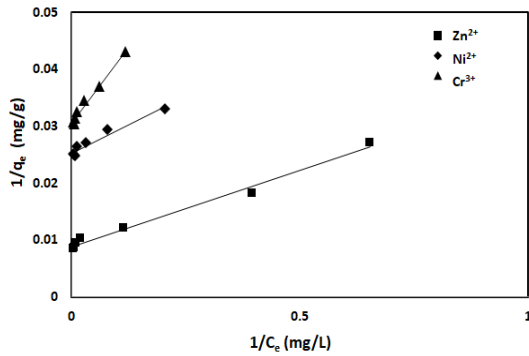


Fig. 8. Langmuir isotherm plots for the adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ by synthetic zeolite at nonadjusted pH (synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, Temp. = 20°C).

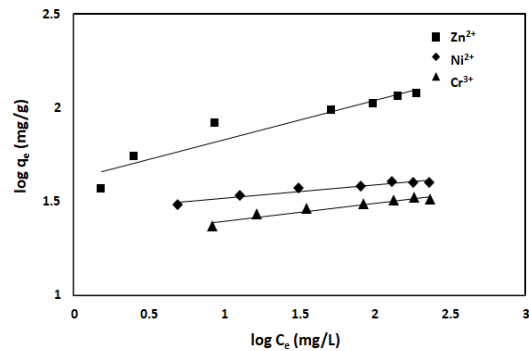


Fig. 9. Freundlich isotherm plots for the adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ by synthetic zeolite at nonadjusted pH (synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, Temp. = 20°C).

Table 3. Comparison of adsorption isotherm parameters for the adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ by synthetic zeolite at nonadjusted pH

Heavy metals	Langmuir			Freundlich		
	q _{max} (mg/g)	k _L (L/mg)	r ²	k _F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1/n	r ²
Ni ²⁺	39.6	0.625	0.9509	27.9	0.071	0.9355
Zn ²⁺	112.1	0.330	0.9871	41.9	0.208	0.9035
Cr ³⁺	32.7	0.288	0.9834	20.0	0.096	0.9301

하였고, 중금속 이온의 pH 3~6의 범위에서 흡착능은 pH가 증가할수록 증가하였고, 중금속 이온 사이에서는 Cr³⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺의 순으로 감소하였다.

pH를 조절하지 않은 용액에서 합성 제올라이트에 의한 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cr³⁺ 이온의 흡착속도는 유사 2차 속도식에 부합함을 알 수 있었고, 등온흡착식은 Langmuir식이 보다 나은 적합성을 보였으며, 최대 흡착량은 Zn²⁺ > Ni²⁺ > Cr³⁺의 순으로 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 2019학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

Andrejkovicova, S., Sudagar, A., Rocha, J., Patinha, C., Hallaji, W., da Silva, E. F., Velosa, A., Rocha, F., 2016,

The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers, *Appl. Clay Sci.*, 26, 141-152.

Cho, Y. W., 1999, Adsorption characteristics of Cheju scoria for the removal of heavy metals, MS Thesis, Cheju National University, 22-23.

Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., Egwurugwu, J. N., 2007, Heavy metal pollution and human biotoxic effects, *Int. J. Phys. Chem.*, 2, 112-118.

Elliott, H. A., Huang, C. P., 1981, Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates, *Water Res.*, 15, 849-855.

Faghihian, H., Irvani, M., Moayed, M., Channadi-Maragh, M., 2013, Preparation of a novel PAN-zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.*, 222, 41-48.

Freundlich, H. M. F., 1906, Over the adsorption in solution,

- J. Phys. Chem., 57, 385-470.
- Gomez-Gonzales, S. E., Carbajal-Arizaga, G. G., Manriquez-Gonzales, R., Cruz-Hernandez, W. D. I., Gomez-Salazar, S., 2014, Trivalent chromium removal from aqueous solutions by a sol-gel synthesized silica adsorbent functionalized with sulphonic-acid groups, *Mat. Res. Bull.*, 59, 394-404.
- Henmi, T., 1987, Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment, *Clay Sci.*, 6, 277-282.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34(5), 451-465.
- 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 recycled coal fly ash, *J. Hazard. Mater.*, B127, 89-101.
- Hyun, S. S., 1999, Studies on the removal of heavy metal ions in wastewater using the zeolites synthesized from Cheju scoria, MS Thesis, Jeju National University.
- Jeon, B. E., Ahn, B. J., Chang, W., Kam, S. K., Lee, M. G., 2004, Zeolite conversion of Cheju Scoria, *J. Ind. Eng. Chem.*, 10(4), 618-622.
- Kam, S. K., Hong, J. Y., Hu, C. G., Lee, M. G., 2003, Adsorption characteristics of Cd(II) and Cu(II) by zeolites synthesized from Hwangto, *J. Environ. Sci.*, 12(7), 817-824.
- 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.
- Kam, S. K., Hyun, S. S., Lee, M. G., 2011a, Removal of divalent heavy metal ions by Na-P1 synthesized from Jeju scoria, *J. Environ. Sci.*, 20(10), 1337-1345.
- Kam, S. K., Hyun, S. S., Lee, M. G., 2011b, Adsorption of lead ion by zeolites synthesized from Jeju scoria, *J. Environ. Sci.*, 20(11), 1437-1445.
- Kim, S. R., Hyun, S. S., Song, S. T., Lee, M. G., Kam, S. K., 2015, Concentration of heavy metals in natural soils of Jeju Island, Korea, *J. Environ. Sci. Int.*, 24(2), 175-188.
- Lagergren, S., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- Lee, M. G., Cheon, J. K., Kam, S. K., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of zeolite synthesized from fly ash, *J. Ind. Eng. Chem.*, 9(2), 174-180.
- Lee, M. G., Park, J. W., Kam, S. K., Lee, C. H., 2018, Synthesis of Na-A zeolite from Jeju scoria using fusion/hydrothermal method, *Chemosphere*, 207, 203-208.
- Lee, M. G., Suh, G. H., 1996, Study on adsorption of heavy metal ions by Cheju scoria, *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, 5(2), 195-210.
- Lee, S. H., Ahn, B. J., Chang, W., Kam, S. K., Lee, M. G., 2005, Zeolitic conversion of Gochang Loess, *J. Ind. Eng. Chem.*, 11(2), 297-302.
- Matis, K. A., Zouboulis, A. I., Lazardis, N. K., 1998, Removal and recovery of metals from dilute solutions: applications of flotation techniques, in: Gallios, G. P., Matis, K. A. (eds.), *Mineral Processing and the Environment*, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Netherlands, 165-196.
- Ola, A., 2007, Kinetic and isotherm studies of copper(II) removal from wastewater using various adsorbents, *Egyptian J. Aquat. Res.*, 33, 125-143.
- Ramteke, L. P., Gogate, P. R., 2016, Treatment of water containing heavy metals using a novel approach of immobilized modified sludge biomass based adsorbents, *Sep. Purif. Technol.*, 163, 215-227.
- Rios, C. A., Williams, C. D., Roberts, C. L., 2008, Removal of heavy metals from Acid Mine Drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites, *J. Hazard. Mater.*, 156, 23-35.
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A., 2003, Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, *J. Hazard. Mater.*, 105, 121-142.
- Treacy, M. M., Higgins, J. B., 2001, Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, Elsevier, Amsterdam.

-
- Researcher. Jung-Tae Kim
Jeju Livestock Research Center
kjt2080@naver.com
 - Professor. Chang-Han Lee
Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan
chlee@cup.ac.kr
 - Professor. Sang-Kyu Kam
Department of Environmental Engineering, Jeju National University
sakyukam@jejunu.ac.kr