

천연 제올라이트의 1가 금속 이온 제거능에 대한 전처리 효과

감 상 규 · 오 윤 근 · 이 용 두
제주대학교 환경공학과

The Effect of Pretreatment on the Removal Performances of Natural Zeolites for Monovalent Metal Ions

Sang-Kyu Kam, Yoon-Keun Oh and Yong-Doo Lee

Department of Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju-Do, 690-756, Korea

The three domestic natural zeolites (Yong dong-ri (Y), Daesin-ri (D), Seogdong-ri (S)) harvested in Kyeongju-shi and Pohang-shi, Kyungsangbug-Do, were pretreated with each of the NaOH, Ca(OH)₂ and NaOH following HCl solutions, and the effect of pretreatment of natural zeolites on the removal performances of monovalent metal ions (Cs⁺, Rb⁺ and Ag⁺) was investigated in the single and mixed solutions. In the single metal ion solution, the removal performances of metal ions were improved greatly by the pretreatment of natural zeolites and decreased in the following sequences: pretreatment of NaOH>pretreatment of NaOH following HCl>pretreatment of Ca(OH)₂ among the pretreatment methods: D>Y>S among the natural zeolites: Cs⁺>Rb⁺>Ag⁺ among the metal ions. The heavy metal ion exchange capacity by natural and pretreated zeolites was described either by Freundlich equation or Langmuir equation, but it followed the former better than the latter. In the mixed metal ion solution, the uptakes by natural and pretreated zeolites decreased, in comparing with those in the single metal ion solution, but the pretreated zeolites showed the improved removal performances of metal ions in the mixed solution than in the single solution. The metal ion uptakes by pretreated zeolites in the mixed solution showed the same trends in the single solution among the pretreatment methods and metal ions.

Key Words : natural zeolite, pretreated zeolite, monovalent metal ion, removal performance, single metal ion solution, mixed metal ion solution, Freundlich equation, Langmuir equation

서 론

제올라이트는 결정성 규산 알루미늄으로서, 결정체의 골조 내에서는 매우 잘 발달된 channel과 동공(cage)들이 있고 골조를 이루는 평면 또는 동공 내에는 물분자와 이온 교환 가능한 Na, K, Ca과 같은 알칼리 및 알칼리 토금속의 양이온이 점유하고 있으며,

이들은 골조에 있는 산소원자와 결합되어 있다. 골조 내의 물분자는 가열에 의해 제거가 가능하며 물분자가 제거된 제올라이트는 void volume이 매우 커서 같은 부피를 가지는 다른 어느 물질보다도 훨씬 큰 비표면적 (specific surface area)을 가진다. 또한 제올라이트 내에 존재하는 양이온은 다른 이온에 의해 교환되고, 교환되어진 양이온은 그 종류에 따라 제올라

이트 골조 내에서 차지하는 위치가 각각 다르며, 교환되어진 이온의 크기와 점유한 위치에 따라 제올라이트 골조 내로 출입할 수 있는 반경도 각각 다르다 (Munson, 1973).

이러한 다양한 특성을 지니는 제올라이트는 자연중에 30종 이상이 존재하고 있으나, mordenite, clinoptilolite, ferrierite, chabazite, erionite, phillipsite 및 analcime 등 7종의 제올라이트가 풍부히 존재하여 활용할 수 있는 광물자원인 것으로 보고되고 있다 (Vaughan, 1978). 국내에서는 주로 동해안 지방인 월성군과 경북 포항, 경주 등에서 천연 제올라이트가 산출되는 것으로 알려져 있다. 산출되는 천연 제올라이트는 채취하기 쉬운 암석의 형태로 존재하며, 현재 정확한 부존량은 파악되지 않고 있으나 매우 많은 양이 존재하는 것으로 추정되고 있고 이는 주로 mordenite, clinoptilolite 또는 이들의 혼합광인 것으로 알려져 있다 (Moon et al., 1984; Kang and Wada, 1988; Kim et al., 1996).

제올라이트의 이온교환능을 평가함에 있어 교환되는 양이온이 단일 이온이어야 한다 (Semmens and Martin, 1988). 많은 연구자가 제올라이트 내의 교환 가능한 이온을 단일 이온으로 만들기 위해 다양한 전처리 조작을 수행하였다. 그러나 이들 연구는 제올라이트 내의 이온을 단일 이온 형태로 치환시키는 것이 불가능하다고 밝혔다. 즉, Flecher and Townsend (1980)는 NaX와 NaY 제올라이트의 모든 Na 이온을 NH_4^+ 로 치환하기 위해 343 K에서 1 M NH_4Cl 로 수회 처리하였지만 X, Y 제올라이트에서 각각 26%, 8%가 Na^+ 형태로 존재하였다고 보고하였다. Barrer et al. (1967) 및 Sheppard (1981)는 clinoptilolite를 진한 Na 용액에서 오랜 시간 처리하였지만 이 제올라이트 내의 모든 Ca과 K 이온을 Na 이온으로 치환하는 것이 비효율적이라고 밝혔다. Sherry (1979)는 천연 제올라이트인 erionite를 30°C 및 90°C에서 1 M NaCl를 사용하여 오랫동안 처리하였지만 이 제올라이트 내의 모든 K 이온을 Na 이온으로 치환시킬 수 없었고, 오직 K 농도는 4.5%에서 3%로 감소하였다고 밝히고 있다.

그러나 이러한 다양한 전처리는 제올라이트의 이온교환능을 향상시킬 수 있다고 보고하였다. 즉, Seyfarth and Semmens (1978)는 clinoptilolite를 0.5 M NH_4Cl

및 1 M NaCl 처리를 3회 반복한 결과 1회, 2회, 3회 처리시 이 제올라이트의 이온교환용량은 각각 1.69, 2.11, 2.23 meq/g으로 처리를 반복함에 따라 제올라이트의 이온교환용량은 향상되었고, Semmens and Martin (1988)는 clinoptilolite를 다양한 조건으로 전처리를 반복하여 Cu와 Cd에 대한 제거능을 검토한 결과 전처리를 반복할수록 이의 제거능은 크게 증가하였다고 보고하였으며, Kam et al. (1999)은 천연 제올라이트를 산, 알칼리로 처리한 결과 증금속 이온 제거능이 향상됨을 보였다.

본 연구에서는 국내산 천연 제올라이트의 이온교환 제거능을 향상시키기 위해 경북 경주시와 포항시 지역에서 산출되는 천연 제올라이트를 채취하여, 이들 천연 제올라이트를 NaOH 전처리, $Ca(OH)_2$ 전처리 및 NaOH와 HCl의 연속 전처리를 행하였다. 이들 천연 및 각 전처리 제올라이트에 대해 Ag^+ 와 방사성 동위원소인 Cs^+ 및 Rb^+ 등 1가 금속이온을 사용하여 이들 이온이 단일로 존재하는 경우의 이온 교환 제거능과 이들 이온이 혼합되어 존재하는 경우의 선택적 이온 제거능을 비교하여 천연 제올라이트의 전처리에 의한 효과를 검토하였다.

재료 및 방법

실험재료

경북 동해안 지방인 경주시와 포항시 지역에 분포되어 있는 천연 제올라이트를 3곳에서 채취하였으며, 이들의 산지 및 색상은 Table 1 과 같다. 이 3종의 천연 제올라이트를 대략 일차 분쇄한 후 유발에서 이차 분쇄하여 입자를 미세하게 한 후 표준체로 걸러서 200 mesh (입경 : 0.074 mm)이하의 것을 탈이온화된 증류수로 세척하였으며, 표면에 붙어 있는 미립자와 불순물을 완전하게 제거하기 위해 3일간 증류수에 담가둔 후 다시 6-7회 세척 후 105°C에서 건조 후 사용하였다.

본 실험에 사용된 금속 이온은 Sigma사 제품의 $CsNO_3$, $RbNO_3$, $AgNO_3$ 를 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였다. 금속 용액의 제조는 탈이온화 증류수로 표준원액을 각 증금속

천연 제올라이트의 1가 금속 이온 제거능에 대한 전처리 효과

Table 1. The producing districts and colors of natural zeolites

Symbol	Producing districts	Color
Y	Kyungsangbug-do Kyeongju-shi Yangbug-myun Yongdong-ri	Light gray
D	Kyungsangbug-do Pohang-shi Namgu Guryongpo-eup Doesin-ri	Light brown
S	Kyungsangbug-do Pohang-shi Namgu Guryongpo-eup Seogdong-ri	Light green

이온에 대해 1000 mg/L로 조제한 후 각각 25~300 mg/L로 희석하여 사용하였다.

실험방법

화학분석

천연 및 전처리 제올라이트의 화학성분은 X-ray Flyorescence Sequential Spectrometer (Philips PW 1480) 를 사용하여 전압 40 KV, 전류 30 mA의 조건에서 분석하였다.

X-선 회절

천연 및 전처리 제올라이트를 X-ray Diffractometer (Shimadzu GX-3B)를 사용하여 X-선 회절 실험을 하였으며, 실험 조건은 다음과 같다.

Rad.	Cu K α
X-ray generator	30 KV, 12 mA
Scanning speed	2°/min
Filter	Ni
Slit width	0.4 mm
Counter	GM counter

천연 제올라이트의 전처리 방법

200 mesh 이하의 천연 제올라이트를 온도계가 부착된 삼구 플라스크에 자제 교반기 봉과 함께 넣은 후, 환류 냉각기를 부착하여 교반기가 달린 heating mantle에서 가열 교반하며 처리하였다.

NaOH 전처리: 2 N-NaOH 100 mL에 시료 10 g을 넣고 80°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 여과하였다.

이 과정을 5회 반복 후 1 N-NaCl과 0.1 N-HCl 혼합 용액으로 중화시킨 후 증류수로 3~4회 세척하여 여과 후 건조하였다.

Ca(OH)₂ 전처리: 0.02 N-Ca(OH)₂ 100 mL에 시료 10 g을 넣고 80°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 여과한 다음 증류수로 중성이 될 때까지 세척하였다. 이상의 과정을 3회 반복한 후 여과 건조하였다.

NaOH와 HCl의 연속 전처리: 0.5 N-NaOH 용액 100 mL에 시료 10 g을 넣어 100°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 증류수로 중성이 될 때까지 세척한다. 이 과정을 3회 반복한 후 여과하여 침전물을 다시 0.5 N-HCl 용액 100 mL에 넣어 100°C에서 2시간 동안 반응시킨 후 증류수로 중성이 될 때까지 세척한다. 이 과정을 3회 반복후 여과하여 건조하였다.

이상과 같은 몇가지 방법의 전처리를 행한 천연 제올라이트 시료들의 표기는 Table 2와 같이 나타내었다.

Table 2. The symbols of natural and pretreated zeolites

Treatment	Places of production		
	Yongdong-ri	Daeshin-ri	Seogdong-ri
Untreated	Y-0	D-0	S-0
2 N-NaOH	Y-A	D-A	S-A
0.02 N-Ca(OH) ₂	Y-B	D-B	S-B
0.5 N-NaOH→	Y-C	D-C	S-C
0.5 N-HCl			

금속 이온 제거실험

금속 이온 제거실험은 회분식으로 행하였다. 단일 금속 이온 제거실험은 일정 농도의 금속 이온이 함유된 용액을 조제한 다음 1 L 삼각플라스크에 500 mL를 채우고 여기에 0.5 g의 제올라이트를 섞은 후 자기 교반기로 교반하면서, 일정한 시간 간격으로 2 mL의 시료를 채취하여 4000 rpm에서 10 분간 원심 분리한 후 상정액을 금속 이온 분석에 사용하였다. 이때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 20°C의 일정 온도로 유지시켰다.

혼합 금속 이온 제거 실험은 단일 금속 이온 제거 실험과 같은 방법으로 수행하였으며, 혼합 금속 이온 용액의 농도는 각 금속 이온에 대해 50 mg/L로 조제한 용액을 혼합하여 사용하였다. 또한 제올라이트를

함유하지 않은 금속 이온 용액에 대해 공시험을 하여 실험 결과를 보정하였다.

금속 이온의 제거량 계산 방법은 아래와 같이 하였다.

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

여기서 q는 제올라이트 단위 중량 금속 이온의 평형 제거량 (mg/g), V는 용해된 금속 이온의 부피(L), C_o는 금속 이온의 초기 농도 (mg/L), C_e는 평형에서 용액중 잔류 금속 이온의 농도 (mg/L), M는 제올라이트의 중량 (g)이다.

모든 금속 농도는 원자흡광광도계(GBC사제 904 AA)를 사용하여 분석하였으며, Cs⁺, Rb⁺ 및 Ag⁺에 대해 각각 852.1 nm, 780.0 nm 및 328.1 nm에서 측정하였다. Cs⁺ 및 Rb⁺의 분석에서는 이온화 영향을 방지하기 위해 2000 µg K/mL를 함유하는 KCl 용액을 시료 및 표준액에 첨가하여 분석하였다.

결과 및 고찰

화학분석

본 실험에 사용된 3종의 천연 제올라이트 및 이들

을 전처리한 제올라이트 시료의 화학분석 결과는 Table 3과 같다. 이들 시료는 모두 높은 강열 감량을 나타내는데, 특히 D 및 S 시료는 전처리한 경우에도 7% 이상의 높은 감량을 보였다. 강열 감량은 주로 광물의 수분 함량 및 가연성 성분의 함량을 나타내며, 일반적으로 이 값이 클수록 표면적이 크고 다공성 화합물인 제올라이트 등의 광물이 많이 포함되어 있음을 의미한다. 따라서 Y 시료보다 강열 감량이 큰 D 및 S 시료의 제올라이트 함량이 높다고 볼 수 있다.

또한 3종의 시료 모두 NaOH로 전처리하면 Na₂O 함량이 증가하는데, 이는 수열 알카리 처리에 의해 제올라이트 세공내의 잔여 양이온 등이 제거되어 세공의 막힌 부분이 감소하므로 Na 양이온 교환이 쉽게 일어나기 때문으로 생각된다. 반면에 Ca(OH)₂ 전처리에 CaO 증가량이 크지 않은 것은 이들 천연 제올라이트의 Si/Al 비가 4이상으로 크기 때문에 Si/Al 비가 1로써 100% Ca 이온 교환이 가능한 제올라이트 A와는 달리 이웃하는 두 개의 Al이 존재할 확률이 낮아져 Ca 이온 교환이 쉽지 않은 때문인 것으로 보인다. NaOH와 HCl로 연속 전처리한 경우 NaOH로 전처리한 경우보다 Na₂O 함량이 다소 감소하는데, 이것은 산처리할 때 일부 Na 양이온이 양성자로 교환되었기 때문이다. 따라서 Na₂O 함량이 높

Table 3. Chemical compositions of natural and pretreated zeolites

Zeolite	Chemical compositions (wt.%)											Total	Si/Al
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOI*		
Y-O	65.80	13.66	3.03	0.39	0.09	2.09	1.36	3.11	1.76	0.27	7.82	99.38	4.25
Y-A	61.51	18.23	3.26	0.41	0.12	2.23	1.57	3.41	5.22	0.17	3.86	99.99	2.98
Y-B	67.62	14.05	2.99	0.37	0.11	2.98	1.28	3.26	1.99	0.19	5.16	100.00	4.25
Y-C	70.75	16.78	1.31	0.21	0.05	1.49	0.31	3.13	2.92	0.05	3.01	100.01	3.72
D-O	63.53	12.77	1.26	0.24	0.01	2.25	0.83	2.70	1.82	0.05	14.35	100.01	4.39
D-A	59.34	15.88	1.52	0.30	0.03	2.86	1.00	3.09	6.36	0.05	9.58	100.01	3.30
D-B	66.71	13.48	1.02	0.20	0.02	3.37	0.73	2.90	1.95	0.04	9.57	100.01	4.36
D-C	70.21	11.81	1.15	0.25	0.02	1.28	0.60	3.01	3.54	0.03	8.10	99.99	5.25
S-O	65.68	13.26	1.54	0.25	0.02	1.98	0.96	3.28	1.19	0.08	11.70	99.94	4.37
S-A	60.99	14.42	1.54	0.26	0.03	2.29	0.97	3.77	5.15	0.05	10.52	99.99	3.73
S-B	69.01	13.67	1.03	0.20	0.03	2.65	0.68	3.68	1.41	0.05	7.60	100.01	4.46
S-C	70.37	12.52	1.15	0.23	0.03	1.24	0.50	3.65	2.55	0.02	7.73	99.99	4.96

Fe₂O₃* : Total Fe, LOI* : Loss on ignition

은 NaOH의 전처리 시료와 NaOH와 HCl의 연속 전처리 시료가 금속 제거효율이 높게 나타날 것으로 예측할 수 있다.

X-선 회절

천연 제올라이트 Y-0, D-0, S-0 및 이들의 전처리한 제올라이트에 대한 X-선 회절 실험 결과를 각각 Fig. 1, 2 및 3에 나타내었다.

Figure 1은 천연 제올라이트 Y-0와 전처리한 제올라이트(Y-A, Y-B, Y-C)에 대한 X-선 pattern으로서

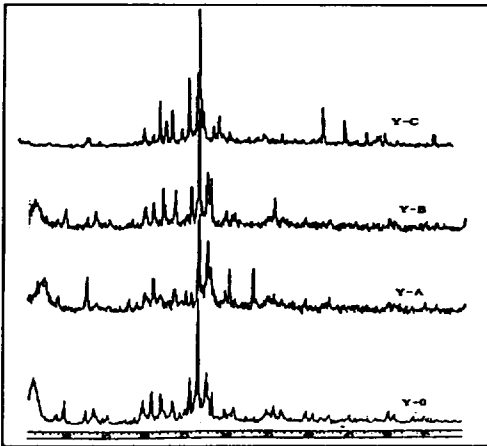


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of natural zeolite Y-0 and pretreated zeolites Y-A, Y-B and Y-C.

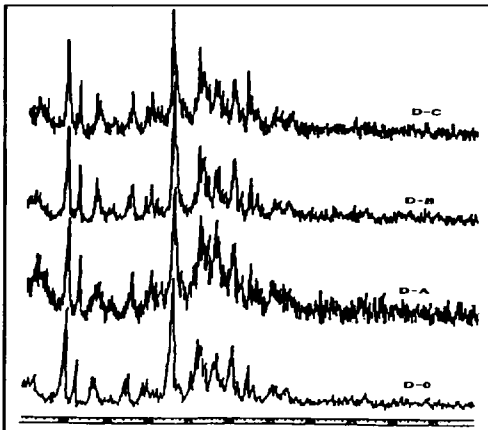


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of natural zeolite D-0 and pretreated zeolites D-A, D-B and D-C.

Y-0는 20.9°, 26.6°, 39.5°부근에서 전형적인 quartz 특성 peak를 보이며 6.5°, 9.8°, 13.4°, 22.2°, 25.6°, 27.7°, 30.9°, 35.6° 등에서 나타나는 작은 peak들은 mordenite 특성 peak에 해당한다. 따라서 Y-0의 주성분은 quartz이며 mordenite가 상당량 섞인 것으로 보인다. 한편 Y-A의 경우에는 quartz는 그대로인 반면에 mordenite 특성 피크는 거의 사라지고, 12.5°, 17.7°, 21.7°, 28.1°, 33.4° 등에서 새로운 피크가 나타나는데 이는 Na-P1 제올라이트의 전형적인 피크로서 80°C에서 NaOH로 전처리하면 mordenite 상이 Na-P1 상으로 제올라이트 전환이 일어났음을 뜻한다. 이는 mordenite와 함께 존재하는 quartz 성분이 알카리에 의해 일부 용해되어 상전이가 일어났음을 보여주는 흥미로운 결과이다. 묽은 Ca(OH)₂로 전처리한 Y-B의 경우는 mordenite 상이 그대로 유지되었으며, Y-C처럼 높은 온도에서 염기 및 산 처리하면 mordenite 뿐만 아니라 Na-P1 제올라이트도 모두 사라졌으며 quartz 피크도 상당량 감소했다. Y 시료가 80°C 이상의 온도에서 NaOH로 수열 처리하였을 때 다른 제올라이트로 전환되었다는 것은 시료속에 quartz 성분 뿐만 아니라 비결정질의 반응성이 큰 실리카 알루미늄이 존재함을 의미한다. 비슷한 조건에서 quartz와 유리질 성분이 다량 함유된 석탄회의 경우 다양한 제올라이트로 전환된다고 보고되었다 (Kim et al., 1997).

Figure 2는 천연 제올라이트 D-0와 전처리한 제올라이트 (D-A, D-B, D-C)에 대한 X-선 pattern으로

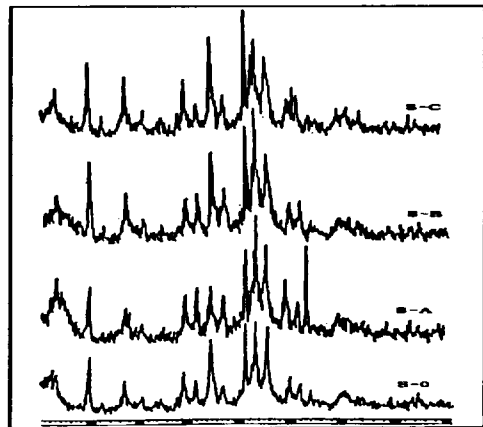


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of natural zeolite S-0 and pretreated zeolites S-A, S-B and S-C.

서 9.9°, 11.2°, 22.4°, 25.1°, 26.0°, 28.2°, 29.1° 부근의 peak는 clinoptilolite의 특성 peak를 나타내며, 6.5°, 13.5°, 27.7°, 30.9° 부근의 peak는 mordenite의 특성 peak이다. 따라서 천연 제올라이트 D는 clinoptilolite와 mordenite의 혼합광이며, peak 세기로 보아 clinoptilolite가 주성분인 것으로 보인다. D 시료는 Y와는 달리 산이나 염기 등의 전처리에 의해 상전이가 일어나지 않았다. 이는 clinoptilolite가 비교적 산 염기에 강한 제올라이트이고, D 시료의 제올라이트 순도가 높기 때문인 것으로 생각된다.

Figure 3은 천연 제올라이트 S-0와 전처리한 제올라이트(S-A, S-B, S-C)에 대한 X-선 pattern으로서 그림에서 보여지는 바와 같이 9.8°와 22.8°의 강한 peak 및 6.5°, 26.3° 그리고 27.6°의 중간 peak는 mordenite의 특성 peak이며 11.2°, 17.4°, 26.0°, 30.1° 등은 clinoptilolite의 피이크에 해당한다. 즉 천연 제올라이트 S는 주성분이 mordenite이며 부성분으로는 clinoptilolite가 함유되어 있고 산 염기 및 열처리에 대한 피이크 변화가 없었다. Mordenite도 clinoptilolite와 마찬가지로 산 염기에 강한 제올라이트이므로 산처리 시 X-선 회절선 변화는 일어나지 않지만 small port에서 large port로 세공크기 변화는 일어날 수 있다.

금속 이온의 제거

단일 금속 용액에서의 금속 이온의 제거

천연 제올라이트는 전처리에 의해 그 제거능이 변화하는 것으로 알려져 있다 (Seyfarth and Semmens, 1978; Semmens and Martin, 1988; Song et al., 1998; Kam et al., 1999). 본 실험에 사용된 전처리 방법에 의한 제올라이트와 천연 제올라이트의 금속 이온 제거능을 비교·검토하기 위해 각 제올라이트 양을 0.5 g, 온도를 20°C, 각 금속 이온 용액의 농도를 50 mg/L로 일정하게 하고서 각 금속 이온에 대한 제거능의 변화를 조사하였다.

Figure 4는 천연 제올라이트 (Y-0)와 전처리 제올라이트 (Y-A, Y-B, Y-C)에 의한 각 금속 이온의 시간의 변화에 따른 농도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 제올라이트-금속이온계가 제거 평형 상태에 도달하는 시간은 금속 이온 및 제

올라이트의 종류에 관계없이 30분 이내로 Song et al. (1998)에 의한 천연 제올라이트 40 및 140 mesh 크기의 입자를 이용한 NH₄⁺의 이온 교환 평형시간 (약 5시간)보다 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 이는 반응기의 실험조건 (교반속도, 입자의 크기, 반응 물질)의 차이에 의한 것으로 사료된다. 그림에는 나타내지 않았으나 다른 천연 및 전처리 제올라이트 다른 금속 이온의 농도에 대해서도 비슷한 경향을 보였다.

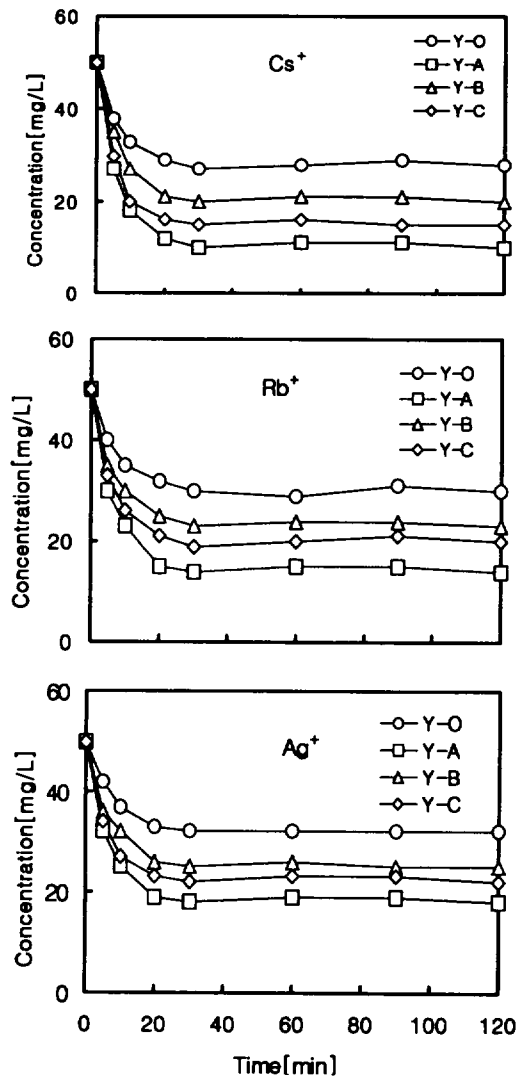


Fig. 4. Concentration profiles for metal ion removal by natural (Y-0) and pretreated zeolites (Y-A, Y-B and Y-C) (Zeolite : 0.5 g/500 mL).

천연 제올라이트의 1가 금속 이온 제거능에 대한 전처리 효과

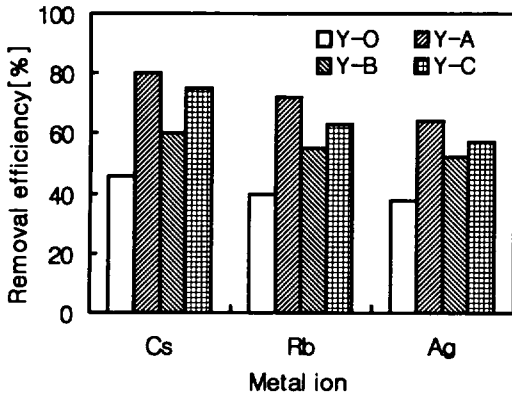


Fig. 5. Comparison of metal removal efficiency by natural (Y-0) and pretreated zeolites(Y-A, Y-B and Y-C) (Initial metal concentration : 50 mg/L, Zeolite : 0.5 g/500 mL).

Figure 5는 Fig. 4의 결과로부터 각 제올라이트에 의한 금속 이온의 제거효율 변화를 나타낸 것으로, 전처리 제올라이트는 천연 제올라이트보다 제거 효율이 증가됨을 알 수 있었다. 전처리방법에 따라서는 NaOH 전처리>NaOH와 HCl의 연속 전처리>Ca(OH)₂ 전처리순으로 제거 효율이 감소하였다. 특히 NaOH 전처리를 한 경우에는 다른 전처리를 한 경우보다 매우 높은 제거 효율을 보였는데, 이는 NaOH 전처리시에는 원래의 천연 제올라이트 내에 존재하는 이온 교환이 가능한 양이온들은 Na⁺ 이온으로 교환되고, 이때 이온 교환된 Na⁺ 이온은 모든 양이온에 대해 선택성이 높기 때문에 사료된다 (Breck, 1974; Semmens and Martin, 1988). 그러나 Ca(OH)₂ 전처리를 한 경우에는 3.1에 언급한 바와 같이 Si/Al 비가 4 이상으로 크기 때문에 천연 제올라이트 내에 존재하는 이온 교환이 가능한 모든 양이온들이 Ca²⁺ 으로 교환되기 어렵고, 일부 교환된 Ca²⁺ 과 금속 이온과의 선택

성에 따라 제거 효율의 차이를 나타내는 것으로 보여진다. 한편 NaOH와 HCl로 연속 전처리한 경우에는 천연 제올라이트는 H⁺로 이온 교환되는데 이때 H⁺이 너무 많이 이온 교환되면 골격 내의 구조 일부가 파손되어 NaOH 처리보다 제거 효율이 감소되는 것으로 보여진다.

금속 이온의 종류에 따라서는 Cs⁺이 가장 제거효율이 높았으며, Cs⁺>Rb⁺>Ag⁺의 순으로 제거효율이 감소하였다. 이는 제올라이트 골조내의 이온과 이들 이온과의 선택성에 기인되는 것으로 사료된다. 즉, Cs⁺이 제올라이트 골조내의 이온과 이온교환능이 높고, Ag⁺이 다른 이온에 비해 이온교환이 어렵다는 것을 의미한다.

Table 4는 각 천연제올라이트의 전처리에 따른 금속 이온의 제거량의 변화정도를 나타낸 것이다. 전처리 제올라이트에 의한 금속 이온의 제거량을 천연 제올라이트 (Y-0, D-0, S-0)와 비교하여 보면, Cs⁺, Rb⁺, Ag⁺에 대해 NaOH 전처리 제올라이트 (Y-A, D-A, S-A)는 각각 1.7~1.9배, 1.6~1.8배, 1.8~1.9배, Ca(OH)₂ 전처리 제올라이트 (Y-B, D-B, S-B)는 각각 1.3~1.4배, 1.2~1.5배, 1.3~1.5배, NaOH 와 HCl로 연속 전처리한 제올라이트 (Y-C, D-C, S-C)는 각각 1.5~1.7배, 1.4~1.7배, 1.4~1.7배로 천연제올라이트의 전처리시 금속 이온 제거량이 증가함을 알 수 있었다. 금속 이온 제거량의 증가는 전처리법 사이에서는 NaOH 처리>NaOH 와 HCl의 연속처리>Ca(OH)₂ 처리의 순으로 감소하였다.

또한 표에서 알 수 있는 바와 같이 제올라이트 사이에서는 금속 이온의 종류에 관계없이 D-0가 가장 우수한 성능을 보였으며, 다음이 Y-0였고, S-0는 가장 낮은 성능을 보였다. 이는 제올라이트 골격내에 있는 금속 이온과 사료 중의 금속 이온의 이온교환

Table 4. Effect of pretreatment on the metal ion uptake for each natural zeolite

Metal Ion ^a	q [mg/g]											
	Y-0	Y-A	Y-B	Y-C	D-0	D-A	D-B	D-C	S-0	S-A	S-B	S-C
Cs ⁺	23	40	30	35	24	43	32	38	20	37	27	34
Rb ⁺	20	36	28	32	24	39	29	34	18	33	27	30
Ag ⁺	18	33	26	29	21	37	27	32	16	30	24	27

a : Metal ion concentration : 50 mg/L.

b : Zeolite : 0.5 g/ 500 mL

Table 5. Effect of initial metal ion concentration on the metal ion removal efficiency and uptake by pretreated zeolite D-A

Initial concentration (mg/L)	Removal efficiency (%)			Uptake (q, mg/g)		
	Cs ⁺	Rb ⁺	Ag ⁺	Cs ⁺	Rb ⁺	Ag ⁺
25	100	100	100	25	25	25
50	86	78	74	43	39	37
100	65	58	54	65	58	54
150	55	50	46	82	75	69

선택성에 따라 이온 교환능이 매우 높은 Na함량과 매우 낮은 K함량 및 중간 정도의 Ca함량 등 (Table 3)과 X-선 회절에서 검토한 제올라이트 광물질에 따른 골격내의 구조상의 차이에 의한 것으로 사료된다 (Martin, 1981; Semmens and Martin, 1988).

Table 5는 평형 용액에서 천연 제올라이트 D-O의 NaOH 전처리 제올라이트 D-A에 의한 각 금속 이온의 초기 농도 변화에 따른 제거율 및 제거량의 변화를 나타낸 것이다. 표에서 보여지는 바와 같이 금속 이온의 초기 농도가 높을수록 금속 이온의 제거율은 낮아지나 평형 제거량은 증가함을 알 수 있었다. 초기 농도가 높아짐에 따라 제거율이 낮아지는 것은 제올라이트의 단위 무게당 제거량은 일정한 반면에 상대적으로 금속 이온의 농도가 높기 때문인 것으로 사료된다. 한편 그에 따라 평형 제거량이 증가하는 것은 제올라이트의 초기 농도가 높아짐에 따라 제올라이트의 활성 부위와의 농도차가 증가함으로써 물질전달의 driving force가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

제올라이트의 이온 교환은 흡착의 한가지 형태인 이온 교환흡착으로 간주하여 일반적인 흡착등온식으로 표현할 수 있다 (Semmens and Martin, 1988; Bernal and Lopez-Real, 1993). 일반적으로 수용액중의 특정 물질이 흡착제에 의해 제거되는 양은 Freundlich 흡착등온식 (식 2) 또는 Langmuir 흡착등온식 (식 3)을 따르는 것이 보통이다.

$$q = KC_e^{1/n} \quad (2)$$

$$q = \frac{q_{max}bC_e}{1 + bC_e} \quad (3)$$

Freundlich식에서 K값은 특정 금속 이온에 대한 제올라이트의 상대적인 이온교환용량, 1/n는 이온교환강

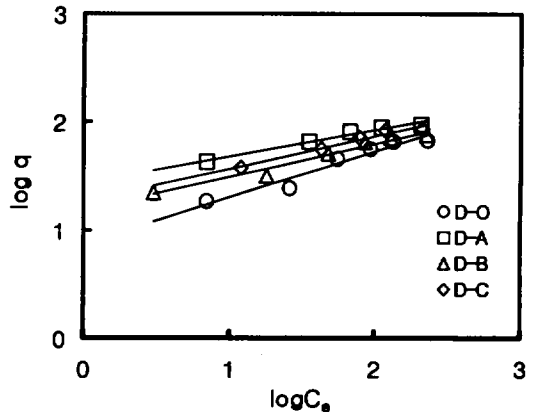


Fig. 6. Freundlich isotherm plots for cesium ion exchange capacity of natural (D-O) and pretreated zeolites (D-A, D-B and D-C).

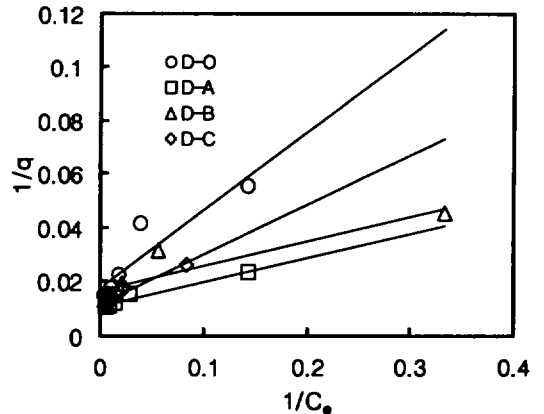


Fig. 7. Langmuir isotherm plots for cesium ion exchange capacity of natural (D-O) and pretreated zeolites (D-A, D-B and D-C).

도를 나타낸다. Langmuir식에서 q_{max}는 이론적인 최대 이온교환량, b는 이온교환 에너지에 관계된 상수이다. 천연 제올라이트 및 전처리 제올라이트를 대상으로

천연 제올라이트의 1가 금속 이온 제거능에 대한 전처리 효과

20°C에서 각 제올라이트 0.5 g, 각 금속 이온 농도 2.5~300 mg/L 범위에서 이온교환 등온실험을 수행하여 각 제올라이트에 의한 금속 이온의 이온교환능력을 조사하였다. 천연 제올라이트 D-0와 전처리 제올라이트(D-A, D-B, D-C)에 대한 Cs⁺의 이온교환능력을 Freundlich식과 Langmuir식에 적용하여 Fig. 6과 7에 나타내었고, 각 제올라이트에 의한 금속 이온교환

실험결과를 식 (2)과 식 (3)에 대입하여 비선형회귀법으로 구한 각 파라미터를 Table 6과 7에 나타내었다. 그림 및 표의 결정계수 (r²)에서 보여지는 바와 같이 제올라이트에 의한 금속 이온 교환능력은 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 적절히 표현할 수 있으나 Freundlich식이 Langmuir식 보다 나은 적합성을 보여주고 있다.

Table 6. Freundlich isotherm parameters for metal ion exchange by natural and pretreated zeolites

Zeolite	Cs ⁺			Rb ⁺			Ag ⁺		
	K	1/n	r ²	K	1/n	r ²	K	1/n	r ²
Y-0	5.3	0.463	0.971	3.8	0.508	0.974	3.4	0.497	0.988
Y-A	21.6	0.278	0.976	16.8	0.298	0.981	12.0	0.347	0.982
Y-B	11.2	0.358	0.974	9.8	0.357	0.982	8.8	0.351	0.982
Y-C	14.5	0.332	0.981	11.5	0.349	0.974	9.9	0.368	0.983
D-0	8.3	0.407	0.981	6.2	0.436	0.972	4.7	0.465	0.980
D-A	27.4	0.245	0.972	19.7	0.295	0.975	17.4	0.302	0.969
D-B	15.8	0.304	0.990	11.7	0.347	0.978	10.0	0.349	0.977
D-C	18.2	0.350	0.974	13.5	0.346	0.961	11.6	0.357	0.967
S-0	3.7	0.518	0.972	3.3	0.506	0.976	2.6	0.531	0.985
S-A	19.1	0.264	0.974	14.1	0.305	0.977	9.8	0.358	0.984
S-B	15.7	0.278	0.962	7.0	0.393	0.982	5.5	0.408	0.983
S-C	13.7	0.309	0.965	8.9	0.376	0.979	7.5	0.345	0.981

Table 7. Langmuir isotherm parameters for metal ion exchange by natural and pretreated zeolites

Zeolite	Cs ⁺			Rb ⁺			Ag ⁺		
	Q _{max} (mg/g)	b	r ²	Q _{max} (mg/g)	b	r ²	Q _{max} (mg/g)	b	r ²
Y-0	52	0.033	0.963	43	0.023	0.969	37	0.023	0.977
Y-A	87	0.082	0.964	75	0.057	0.973	68	0.038	0.974
Y-B	65	0.091	0.910	55	0.082	0.902	51	0.075	0.920
Y-C	79	0.049	0.966	71	0.037	0.960	62	0.030	0.970
D-0	59	0.057	0.951	48	0.040	0.950	44	0.030	0.960
D-A	99	0.115	0.957	89	0.070	0.960	83	0.060	0.958
D-B	70	0.169	0.916	63	0.100	0.889	57	0.085	0.895
D-C	88	0.062	0.966	78	0.040	0.974	72	0.036	0.958
S-0	45	0.025	0.969	39	0.022	0.965	36	0.021	0.949
S-A	78	0.072	0.954	71	0.049	0.955	63	0.033	0.963
S-B	60	0.087	0.895	50	0.046	0.965	48	0.041	0.963
S-C	68	0.060	0.921	62	0.029	0.966	55	0.029	0.938

Table 8. Comparison of metal ion uptakes by natural and pretreated zeolites in the single and mixed solutions

Zeolite ^a	q (mg/g)						Sum ^c
	Cs ⁺ , ^b		Rb ⁺ , ^b		Ag ⁺ , ^b		
	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	
Y-O	23	13	20	8	19	5	26
Y-A	40	28	36	18	32	13	59
Y-B	30	19	28	12	26	8	39
Y-C	35	22	32	13	29	9	44
D-O	24	15	24	9	21	6	30
D-A	43	33	39	22	37	15	70
D-B	32	22	29	14	27	9	45
D-C	38	26	34	17	32	10	53
S-O	20	11	18	6	16	3	20
S-A	37	26	33	16	28	10	52
S-B	27	17	25	9	24	6	32
S-C	34	21	28	12	26	9	42

a : Zeolite : 0.5 g/ 500 mL

b : Metal ion concentration : 50 mg/L

c : Sum of uptake for all ions in mixed solution

각 금속 이온교환능력은 천연 제올라이트를 전처리 함에 따라 증가하였고, NaOH 전처리는 천연 제올라이트 보다 Cs⁺, Rb⁺ 및 Ag⁺에 대해 Freundlich식의 K는 각각 3.29~5.16배, 3.18~4.42배, 3.52~3.76배, Langmuir식의 q_{max}는 각각 1.67~1.73배, 1.74~1.85배, 1.75~1.89배로 다른 전처리 방법보다 이온교환능력이 크게 향상됨을 알 수 있었다.

혼합 금속 용액에서 금속 이온의 제거

여러 종류의 금속 이온들이 혼합되어 있는 용액에 대한 이온 제거 특성을 아는 것은 제올라이트를 실제 공정에 응용하는데 있어서 매우 중요하다. 따라서 Cs⁺, Rb⁺, Ag⁺의 농도가 각각 동일하게 50 mg/L씩 되도록 혼합하여 만든 혼합용액을 사용하여 금속 이온 제거실험을 행하였다. 혼합 금속 이온 용액의 경우도 단일 금속 이온 용액에서와 같이 제올라이트-금속이온계는 거의 30분 이내에 평형에 도달하였다.

Table 8은 천연 및 전처리 제올라이트에 대해 각 금속 이온의 농도가 50 mg/l로 일정하게 만들어진

혼합 금속 용액의 평형농도에서 구한 각 금속 이온의 제거량과 초기 농도가 50 mg/l인 단일 증금속 용액에서 구한 각 증금속의 제거량을 비교하여 나타낸 것이다. 표에서 보여지는 바와 같이 혼합 용액에서 금속 이온의 제거량은 단일용액에서 비교할 때 크게 감소하였으며, 각 이온의 제올라이트 골조내의 이온 교환능에 따라 이온 교환능이 낮은 Ag⁺의 경우 혼합 용액에서 크게 감소하였다.

그리고 천연 제올라이트의 단일 용액과 혼합 용액에서 금속 이온 제거량을 기준으로 할 때 전처리 제올라이트는 단일 용액에서 보다 혼합 용액에서 금속 이온의 제거능이 향상됨을 알 수 있었다. 특히 단일 용액과 마찬가지로 높은 금속 이온 제거량을 나타내는 NaOH 전처리 제올라이트 Y-A, D-A, S-A에 의한 Ag⁺의 제거능은 단일 용액과 혼합 용액에서 각각 1.68~1.76배, 2.50~3.33배로 혼합 용액에서 크게 향상되었다. 전처리 방법사이에서는 NaOH 전처리>NaOH와 HCl의 연속 전처리>Ca(OH)₂ 전처리의 순서로 제거능이 감소하였으며, 금속 이온 사이에서는 Cs⁺>Rb⁺>Ag⁺의 순서로 제거능이 감소하여 단일 용액에서와 동일한 결과가 얻어졌다.

D-A의 경우에 Cs⁺는 단일 용액에서의 제거량이 43

mg/g인데 반해 혼합 용액에서의 Cs^+ 의 제거량은 33 mg/g으로 감소하였으나 D-A에 의해 제거된 전체 이온의 양은 70 mg/g으로 단일 용액에 비해 높아짐을 알수 있다. 이는 앞서의 초기농도 변화의 영향에서 보여주는 바와 같이 혼합 용액에서의 Cs^+ 의 농도는 단일용액의 경우와 비록 동일하지만 금속 이온의 총 부하량은 150 mg/l로 3배로 증가함에 따라 제거량이 증가하는 것으로 생각된다. 또한 혼합 용액에서 전체 이온의 농도가 150 mg/l인 점에 주목하여 초기 농도가 150 mg/l인 단일 용액에서의 각 이온들의 제거량과 비교해보면 가장 이온 선택성이 높은 Cs^+ 은 단일 용액에서의 제거량 82 mg/g의 85%에 해당하는 제거량을 보였다 (Table 5참조). 이러한 특성은 다른 종류의 제올라이트에 대해서도 유사한 경향을 보였다.

결 론

경북 동해지방 경주시와 포항시 지역에서 다량 산출되고 있는 3종류의 국내산 천연 제올라이트 (용동리(Y), 대신리(D), 석동리(S))를 채취하여, 이들을 각각 NaOH 전처리, $Ca(OH)_2$ 전처리, NaOH와 HCl의 연속 전처리 등을 행한 후, X-선 형광법 및 X-선 회절법으로 이들의 화학적 성분과 제올라이트 종류의 변화를 살펴 보고, 천연 제올라이트의 전처리에 의한 Cs^+ , Rb^+ , Ag^+ 등의 1가 금속 이온의 제거능을 검토 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 천연 제올라이트 Y는 mordenite, quartz 및 비결정질 실리카 알루미늄이 혼재된 시료로서 NaOH 전처리시 Na-P1 제올라이트로 전이가 일어났으며, 반면에 천연 제올라이트 D와 S는 각각 clinoptilolite와 mordenite가 주성분이고 mordenite와 clinoptilolite를 부성분으로 함유한 순도 높은 천연 제올라이트 시료로서 염기 및 산처리시 상전이가 일어나지 않았다. 특히 S의 경우에는 상전이는 일어나지 않았지만 small port mordenite에서 large port mordenite로 세공크기가 확장되었다.

2) 제올라이트-금속이온제가 평형상태에 도달하는 시간은 금속 이온의 종류에 관계없이 30분 이내에 매

우 빠르게 진행됨을 알 수 있었고, 초기 금속 이온의 농도가 높을수록 금속이온의 제거율은 낮아지나 단위 무게당 제거량은 증가하였다.

3) 전처리 제올라이트는 천연 제올라이트보다 제거효율이 증가하였고, 제올라이트에 의한 금속 이온의 제거능은 천연 제올라이트 사이에서는 $D > Y > S$ 의 순이었고, 전처리 방법사이에서는 NaOH 전처리 $>$ NaOH와 HCl의 연속 전처리 $>$ $Ca(OH)_2$ 전처리의 순으로 감소하였으며, 특히 NaOH 전처리시는 다른 전처리 방법보다 매우 높은 제거효율을 보였다. 또한 금속 이온 사이에서는 $Cs^+ > Rb^+ > Ag^+$ 의 순으로 감소하였다.

4) 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 금속 이온교환능력은 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 적절히 표현할 수 있으나, Freundlich식이 Langmuir식보다 나은 적합성을 보였다.

5) 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 혼합 금속 이온 용액에서 금속 이온의 제거량은 단일 용액에서와 비교할 때 동일 이온에 대해서는 감소하였으나, 제거된 이온의 총량은 증가하였고, 전처리 제올라이트의 혼합 금속 이온 용액에서의 금속 이온의 제거능은 단일 용액에서보다 향상되었으며, 단일 용액과 마찬가지로 NaOH 전처리시 가장 높은 제거량을 나타내었으며, 전처리방법 및 중금속 사이에서는 단일용액과 같은 경향을 보였다.

참 고 문 헌

- Barrer, R.M., R. Papadopoulos and L.V.C. Rees. 1967. Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations. J. Inorg. Nucl. Chem., 29: 1047-1063.
- Bernal, M.P. and J.M. Lopez-Real. 1993. Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials. Biores. Technol., 43: 27-33.
- Breck, D.W. 1974. Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons. p. 10.
- Felcher, A. and B. Townsend. 1980. Transition metal

- ion exchange in zeolites: exchange of hydrated and amminated copper(II) in X and Y. 5th Int. Conf. Zeolites (ed. by Rees, L. V.), Heyden, London, pp. 311-320.
- Kam, S.K., D.S. Kim and M.G. Lee. 1999. Comparison of removal performances of divalent heavy metals by natural and pretreated zeolites. *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, 8: 399-409.
- Kang, S.J. and K. Wada. 1988. An assessment of the effectiveness of natural zeolites for removal of ammonium and zinc from their dilute solutions. *Appl. Clay Sci.*, 3: 281-290.
- Kim, W., S.H. Jung and B.J. Ahn. 1997. Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash. *J. Ind. Eng. Chem.*, 3: 185-190.
- Kim, Y.D. S. Kim, S.B. Jang and S.Y. Park. 1996. Studies on the removal of metal ions with domestic Pohang zeolites and synthetic zeolites. *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 18: 587-602.
- Martin, W.P. 1981. The heavy metal behavior of pretreated and untreated clinoptilolite. Ph.D. thesis, University of Minnesota, Minneapolis, Minn.
- Moon, S.B., D.S. Kim and Y. Kim. 1984. A study on the adsorption of CO₂ and C₂H₂ gas with synthetic zeolites and domestic natural zeolites. *J. Sci.(P.N.U.)*, 37: 123-142.
- Munson, R.A. 1973. Properties of Natural Zeolites. U.S. Bur. of Mines Rept. of Invest. 7744, pp. 1-3.
- Semmens, M.J. and W.P. Martin. 1988. The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. *Water Res.*, 22: 537-542.
- Seyfarth, M. and M. Semmens. 1978. The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals. In *Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use.* (ed. Sand, L.B. and F. A. Mumpton), Pergamon Press, New York.
- Sheppard, D.R. 1981. U.S. Geological Survey, Denver, Colo., Personal communication.
- Sherry, H.S. 1979. Ion exchange properties of natural zeolite, erionite. *Clays Clay Miner.*, 27: 231-237.
- Song, C.S., H.J. Kim and T.H. Chung. 1998. Effects of particle size and temperature on the ammonium ion exchange by natural zeolites. *J. Korean Soc. Water and Wastewater*, 12: 75-80.
- Vaughan, D.E.W. 1978. Properties of natural zeolites. In *Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use.* (ed. Sand, L. B. and F. A. Mumpton), Pergamon Press, pp. 353-355.