



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

제주 스큐리아로부터 합성한
제올라이트를 고분자 Polysulfone 및
PAN로 고정화한 비드에 의한 수 중
중금속 이온의 흡착 특성

濟州大學校 大學院

環境工學科

金 廷 泰

2016 年 8 月

제주 스큐리아로부터 합성한
제올라이트를 고분자 Polysulfone 및
PAN로 고정화한 비드에 의한 수 중
중금속 이온의 흡착 특성

指導教授 甘 相 奎

金 廷 泰

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2016 年 6 月

金 廷 泰의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 李 起 浩 印

委 員 趙 恩 一 印

委 員 甘 相 奎 印

濟州大學校 大學院

2016 年 6 月

Adsorption Characteristics of Heavy Metal Ions in
Water by PS-syn-Zeolite and PAN-syn-Zeolite
Beads Prepared via Immobilizing the Zeolite
Synthesized from Jeju Scoria with Polysulfone
and Polyacrylonitrile

Jung-Tae Kim
(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the
degree of Master of Engineering

2016 . 6

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Ki-Ho Lee, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

June, 2016

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

1. 서 론	1
2. 이론적 고찰	3
2.1 제올라이트	3
2.1.1. 제올라이트의 구조와 특성	3
2.1.2. 제올라이트의 용도	4
2.2. 제주 스코리아	4
2.3. 흡착제(이온교환체)의 고정화 방법	6
2.3.1. 가두기(matrix entrapped)	7
2.3.2. 캡슐화(encapsulated)	7
2.3.3. 흡착(adsorbed)	7
2.3.4. 공유 결합(covalently bound)	8
2.4. 제올라이트에 의한 중금속 이온의 흡착	9
2.4.1. 중금속 이온의 흡착이론	9
2.4.2. 중금속 이온의 흡착속도	10
2.5. 용액 중 중금속(Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+})의 흡착에 관한 선행 연구 사례	11
3. 실험 재료 및 방법	13
3.1. 실험 재료	13
3.2. PS-제올라이트, PAN-제올라이트 비드 제조	13
3.3. 특성 분석	16
3.4. 중금속 이온 흡착 실험	16
4. 결과 및 고찰	18

4.1. 특성 분석	18
4.1.1. XRD 분석	18
4.1.2. FT-IR 분석	20
4.1.3. TGA 분석	23
4.1.4. SEM 분석	25
4.2. 비드의 합성 조건	27
4.3. 중금속 이온 흡착에 미치는 반응 인자의 영향	30
4.3.1. 접촉 시간의 영향	30
4.3.2. pH의 영향	35
4.3.3. 공존이온의 영향	37
4.4. 중금속 흡착 파라미터의 산출	42
4.4.1. pH의 영향	42
4.4.2. 흡착 등온식	53
4.5. 비드의 재사용	58
5. 결론	60
참고문헌	62

List of Table

Table 1. Removal of Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} in aqueous solutions by various adsorbents	12
Table 2. Comparison of distribution coefficients (K_d) for Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} adsorption by PS-syn-zeolite and PAN-syn-zeolite beads under coexisting ions (PS-syn-zeolite and PAN-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C)	41
Table 3. Kinetic data calculated for the adsorption of Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} by syn-zeolite	46
Table 4. Kinetic data calculated for the adsorption of Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} by PS-syn-zeolite beads	49
Table 5. Kinetic data calculated for the adsorption of Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} by PAN-syn-zeolite beads	52
Table 6. Langmuir parameters for adsorption of Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+} on synthetic zeolite, PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite bead	57

List of Figures

Fig. 1. Major immobilization methods	6
Fig. 2. Procedure for the preparation of (a) PS-syn-zeolite beads and (b) PAN-syn-zeolite beads	15
Fig. 3. XRD patterns of (a) zeolite synthesized from Jeju scoria (syn-zeolite), (b) PS-syn zeolite beads, (c) PAN-zeolite beads, and (d) standard zeolite (Na-A zeolite)	19
Fig. 4. FT-IR spectra of (a) zeolite, (b) PS, and (c) PS-zeolite beads	21
Fig. 5. FT-IR spectra of (a) syn-zeolite, (b) PAN, and (c) PAN-syn-zeolite beads	22
Fig. 6. TGA curves of syn-zeolite, PS, and PS-syn-zeolite beads	24
Fig. 7. TGA curves of syn-zeolite, PAN, and PAN-syn-zeolite beads	24
Fig. 8. Photographs of (a) whole PS-syn-zeolite beads and (b) PAN-syn-zeolite beads, SEM images of (c) syn-zeolite (X 15,000), and of the cross sectional area of PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite beads with different PS or PAN and syn-zeolite contents (X 25,000): (d) PS 1.25 g and syn-zeolite 1.5 g, (e) PS 1.25 g and syn-zeolite 2.0 g, (f) PS 1.75 g and syn-zeolite 1.5 g, (g) PAN 1.0 g and syn-zeolite 2.0 g (h) PAN 1.0 g and syn-zeolite 3.0 g, (i) PAN 1.5 g and syn-zeolite 2.0 g	26
Fig. 9. Effects of PS and syn-zeolite contents for the removal of heavy metal ions (Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+}) by PS-syn-zeolite beads (heavy metal conc. = 50 mg/L, PS-syn-zeolite beads = 2.0 g/0.2 L, Temp. = 20 °C, pH = 5)	28
Fig. 10. Effects of PAN and syn-zeolite contents for the removal of heavy	

metal ions (Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+}) by PAN-syn-zeolite beads (heavy metal conc. = 50 mg/L, PAN-syn-zeolite beads = 2.0 g/0.2 L, Temp. = 20 °C)	29
Fig. 11. Effect of contact time and initial heavy metal concentration of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} adsorption by syn-zeolite (syn-zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C)	32
Fig. 12. Effect of contact time and initial heavy metal concentration of Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} adsorption by PS-syn-zeolite beads (PS-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, , pH = 5, Temp. = 20 °C)	33
Fig. 13. Effect of contact time and initial heavy metal concentration of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} adsorption by PAN-syn-zeolite beads (PAN-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C)	34
Fig. 14. Effect of initial pH for the removal of Ni, Zn, and Cr^{3+} ions by PS-syn-zeolite beads (PS-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, initial heavy metal concentration = 50 mg/L, Temp. = 20 °C)	36
Fig. 15. Effect of initial pH for the removal of Ni, Zn, and Cr^{3+} ions by PAN-syn-zeolite beads (PAN-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, initial heavy metal concentration = 50 mg/L, Temp. = 20 °C)	36
Fig. 16. Comparison of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} , and (c) Cr^{3+} removal by PS-syn-zeolite and PAN-syn-zeolite beads under coexisting ions (PS-syn-zeolite and PAN-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20°C)	39
Fig. 17. Comparison of distribution coefficients for (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} adsorption by PS-syn-zeolite and PAN-syn-zeolite beads under coexisting ions (PS-syn-zeolite and PAN-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20°C)	40
Fig. 18. Linear plots of the pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} by synthetic zeolite(synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH =5, Temp. = 20 °C)	44

Fig. 19. Linear plots of the pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of (a) Ni ²⁺ , (b) Zn ²⁺ and (c) Cr ³⁺ by synthetic zeolite (synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C)	45
Fig. 20. Linear plots of the pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of (a) Ni ²⁺ , (b) Zn ²⁺ and (c) Cr ³⁺ by PS-syn-zeolite beads (PS-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C)	47
Fig. 21. Linear plots of the pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of (a) Ni ²⁺ , (b) Zn ²⁺ and (c) Cr ³⁺ by PS-syn-zeolite beads (PS-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C)	48
Fig. 22. Linear plots of the pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of (a) Ni ²⁺ , (b) Zn ²⁺ and (c) Cr ³⁺ by PAN-syn-zeolite beads (PAN-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, pH =5, Temp. = 20 °C)	50
Fig. 23. Linear plots of the pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of (a) Ni ²⁺ , (b) Zn ²⁺ and (c) Cr ³⁺ by PAN-syn-zeolite beads (PAN-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, pH =5, Temp. = 20 °C)	51
Fig. 24. Isotherm plots for the adsorption of (a) Ni ²⁺ , (b) Zn ²⁺ and (c) Cr ³⁺ by synthetc zeolite and PS-syn-zeolite beads and modelled results using Langmuir equation (synthetc zeolite = 0.1 g/0.2 L, PS-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, Temp. = 20 °C)	55
Fig. 25. Isotherm plots for the adsorption of (a) Ni ²⁺ , (b) Zn ²⁺ and (c) Cr ³⁺ by synthetc zeolite and PAN-syn-zeolite beads and modelled results using Langmuir equation (synthetc zeolite = 0.1 g/0.2 L, PAN-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C)	56
Fig. 26. Reusability of PS-syn-zeolite beads(PS-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, initial concentration = 1 mM)	59
Fig. 27. Reusability of PAN-syn-zeolite beads(PAN-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, initial concentration = 1 mM)	59

Summary

In order to examine the adsorption characteristics of heavy metal ions (Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+}) from aqueous solutions, the Jeju scoria found in large amounts in Jeju Island, was synthesized via fusion/hydrothermal method, and the synthesized zeolite (syn-zeolite) was immobilized with polysulfone (PS) and polyacrylonitrile (PAN). The prepared PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite beads were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectrometer (FT-IR), thermo gravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscope (SEM). The PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite beads were optimal at the conditions of 1.25 g of PS and 1.5 g of syn-zeolite, and of 1.0 g of PAN and 2.0 g of syn-zeolite, respectively. The adsorption of Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+} by PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite beads increased with time and reached to equilibrium after 60 min for Ni^{2+} and Zn^{2+} , and 90–120 min for Cr^{3+} in case of syn-zeolite in powder state, and after 48 hr in case of PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite beads. The adsorption of Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+} by syn-zeolite, PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite beads were fitted to pseudo-first-order model and to Langmuir adsorption model. Each of the maximum adsorption capacities by PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite beads was calculated from Langmuir isotherms as 31.35 mg/g zeolite (9.32 mg/g bead) and 33.0 mg/g zeolite (6.27 mg/g bead) for Ni^{2+} , 60.24 mg/g zeolite (16.53 mg/g bead) and 81.3 mg/g zeolite (15.77 mg/g bead) for Zn^{2+} , and 27.02 mg/g zeolite (8.1 mg/g bead) and 27.25 mg/g zeolite (4.76 mg/g bead) for Cr^{3+} . Compared these results with those calculated for syn-zeolite in powder state (40.32 mg/g for Ni^{2+} , 119.05 mg/g for Zn^{2+} , and 37.45 mg/g for Cr^{3+}), the adsorption capacities by the former gained 78% and 82% for Ni^{2+} , 51% and 68% for Zn^{2+} , and 72% and 73% for Cr^{3+} , respectively. Each of

the distribution coefficients (K_d) of Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+} in the presence of coexisting ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) by PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite beads was 5.1 times, 8.6 times and 4.0 times and more, compared with those of coexisting ions, indicating that the removal of the former in the presence of the latter by PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite beads carries out more selectively. Finally, any sign of zeolite leakage or damage of the beads was not detected even after five adsorption-desorption cycles, while the adsorption capacities of Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+} by PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite beads were stably maintained.

I. 서 론

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 중금속이 생물농축현상 및 독성을 유발하므로 인간의 건강 및 환경의 안정성에 크게 위협이 되어 왔기 때문이다.^{1~3)} 또한 제주도는 화산지역이라는 지역적 특성으로 토양 중 Ni, Zn 및 Cr 등의 중금속이 매우 높은 농도로 존재하고 있다.⁴⁾ 중금속을 함유하는 폐수는 방류하기 전에 효율적으로 처리하기 위한 기술이 요구된다.

중금속으로 오염된 하·폐수로부터 중금속을 제거하는 방법으로 화학적 침전법, 용매추출법, 전기투석법, 역삼투압법, 이온교환법 및 흡착법 등이 있다. 중금속 제거를 위한 재래식 공정은 대부분이 전처리 공정이 필요하고 2차 오염이 발생하는 문제점을 갖고 있으며,^{2,5)} 흡착법 또는 이온교환법의 경우 흡착제 또는 이온교환제로서 활성탄, 실리카겔, 활성알루미나 및 이온교환수지 등이 널리 사용되고 있다. 이들은 물리화학적 하·폐수처리에 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 요구되고 있다.^{6,7)} 제주도의 화산지역이라는 지역적 특성 때문에 다량 산재하고 있는 스킨리아 또는 육지부의 황토, 석탄 연소시 발생하는 석탄회를 흡착제로 활용하였으나 이의 흡착능이 낮아^{7~9)} 이들의 물리화학적 특성을 이용하여 알카리 처리하여 제올라이트를 합성하였고,^{10~13)} 중금속 제거에 활용한 결과 우수한 성능을 보임을 알 수 있었다고 보고하고 있다.^{14~19)} 그러나 제올라이트는 주로 미세한 분말로 사용되기 때문에 사용 후 흡착제의 분리 및 회수가 어렵고, 칼럼에 충전하여 사용할 경우 압력 강하를 일으키는 단점이 있다.^{20~24)}

따라서 최근에는 분말형태의 흡착제를 사용하기 보다는 다양한 고분자 물질을 사용하여 고정화시켜 멤브레인 형태나 비드 형태로 만들어 사용하는 연구가 수행되고 있다. 많은 고분자 물질이 흡착제의 고정화(immobilization)에 사용되고

있으며, 그 중 polysulfone (PS) 및 polyacrylonitrile (PAN)은 대부분의 무기 흡착제의 고정화 물질로 사용되고 있으며, 열적, 화학적으로 높은 안정성을 가지는 것으로 보고되고 있다.^{22,23)} 고분자 물질로 PS를 이용한 연구로 다양한 식물질을 고정화시켜 Cd, Cr, Pb 제거에 관한 연구,²⁰⁾ zirconium phosphate를 고정화시켜 Pb²⁺에 관한 연구,²⁵⁾ hyperbranched poly(amidoamine)를 고정화하여 제조한 멤브레인을 이용한 Cd²⁺ 제거에 관한 연구,²⁶⁾ 죽은 생물질인 *Bacillus drentensis* sp.를 고정화하여 Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ 제거에 관한 연구,²⁷⁾ cyanex 272를 고정화시켜 Co²⁺ 제거에 관한 연구,²⁸⁾ 제올라이트를 고정화한 PS-제올라이트 비드에 의한 Cs⁺ 및 Sr²⁺ 제거에 관한 연구,²⁴⁾ 제올라이트를 고정화시켜 제조한 멤브레인을 이용한 Pb²⁺와 Ni²⁺ 제거에 관한 연구²⁹⁾ 등이 있으며, 고분자 물질로 PAN을 이용한 연구로 무기 흡착제인 copper hexacyanoferrate를 고정화시켜 Cs⁺과 Cu²⁺ 제거에 관한 연구를 포함한 다양한 적용성 연구,^{30,31)} 무기 흡착제인 ammonium molybdophosphate를 고정화시켜 Co²⁺, Sr²⁺ 및 Cs⁺ 제거에 관한 연구,³²⁾ 제올라이트를 고정화시켜 Cs⁺와 Sr²⁺ 제거에 관한 연구²²⁾ 등이 있다.

본 연구에서는 수중 존재시 인간 및 생태계에 위해를 유발하는 중금속 이온 중 제주도의 지역적 특성으로 토양 중 매우 높은 농도로 존재하는 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cr³⁺을 대상으로 이들 중금속을 제거하기 위하여 제주도에 다량 산재해 있는 스코리아로부터 제올라이트를 합성하고, 이를 PS와 PAN를 사용하여 고정화한 PS-합성 제올라이트 비드 및 PAN-합성 제올라이트 비드를 제조하였으며, 이들의 특성을 살펴 보고, 또한 이들 비드를 이용하여 중금속 이온의 흡착 특성을 검토하였다.

II. 이론적 고찰

2.1. 제올라이트

2.1.1. 제올라이트의 구조와 특성

제올라이트는 다공성의 규산알루미늄의 총칭으로 SiO_4 와 AlO_4 사면체가 산소 원자를 서로 공유하면서 규칙적으로 결합되어 삼차원적인 그물 구조를 이루고 있는 알루미늄실리케이트 광물로서, 결정체의 골조내에는 매우 잘 발달된 channel과 cage(동공)들이 있고, 골조를 이루는 평면 또는 동공내에는 물분자와 이온 교환 가능한 양이온이 점유하고 있으며, 이들은 골조에 있는 산소와 결합되어 있다. 골조내의 물분자는 다른 점토광물과는 달리 가열, 감압하면 골격구조의 변화 없이 탈수가 가능하며 물분자가 제거된 제올라이트는 void volume이 매우 커서 같은 부피를 가지는 다른 어떤 물질보다도 큰 비표면적(specific surface area)을 가지며, 다른 양이온에 의해 교환될 수 있는 양이온교환능력, 그 교환된 양이온의 크기와 점유한 위치에 따라 세공 크기가 달라질 수 있고, 크기 및 모양이 일정한 분자만을 선택적으로 분리할 수 있는 분자체특성 등을 갖고 있다.^{33,34)}

이러한 다양한 특성을 지닌 제올라이트는 순수한 형태로 얻어지는 합성 제올라이트와 천연 제올라이트로 나눌 수 있다. 합성 제올라이트 대부분은 석유화학 공정의 촉매 원료로 사용되며, 천연 제올라이트는 농업, 산업 등에 다양한 용도로 이용되고 있다.³⁵⁾ 천연 제올라이트는 39종 이상이 존재하고 있으나 mordenite, clinoptilolite, ferrierite, chabazite, erionite, phillipsite 및 analcime 등 7종의 제올라이트가 풍부하게 존재하는 것으로 알려져 있으며,³⁶⁾ 천연적으로 만들어졌기 때문에 결정결함구조 또는 세공이 이물질로 막혀있는 경우가 많아 이를 산이나 알카리 처리 등 화학처리를 하지 않으면 흡착능이나 이온 교환성도 떨어지기 때문에,⁹⁾ 고령토, 몬모릴로나이트 등의 점토광물이나 석탄재 등 산업 폐기물, 제우스코리아를 원료로 하여 합성 제올라이트로 대체하려는 경향이 있으며, 약 150여 종이 알려져 있다.^{10,33,37)}

2.1.2. 제올라이트의 용도

제올라이트는 기체 또는 액체의 건조제, 가축사료, 비료, 살균제, 건조제 등의 혼합제, 이온교환능을 이용한 경수의 연화제 그리고 각종 화학반응에서의 촉매 등에 이용되고 있으며, 또한, 생성되는 환경 오염물질 제거에 활용하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. 즉 산업폐수 중에 함유된 각종 중금속 이온의 제거,^{38~41)} 암모늄 이온의 제거,^{42,43)} H₂S, CO₂, SO_x 및 NO_x 등 가스상 기체의 제거,^{44~46)} 핵발전소에서 배출되는 ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr의 제거⁴⁷⁾ 등 많은 연구가 수행되어 환경 오염물질 제거에 응용되고 있다. 이와 같이 제올라이트는 다양한 용도로 환경 오염물질 정화에 사용되고 있고, 또한 그 수요량이 막대하기 때문에 천연 제올라이트를 사용하거나 또는 천연 점토광물이나 석탄회 등을 제올라이트로 전환시켜 사용할 수 있다.

2.2. 제주 스코리아

제주에는 368 개에 달하는 기생화산이 존재하고 있고, 이들 기생화산은 생성환경, 분출물의 종류, 형성후의 용기, 차별침식, 용암류의 관입 및 화산 폭발시의 가스 함량의 여하 등에 따라 그 형태와 조성에서 각각의 특징을 보인다. 제주도 화산쇄의 일종인 스코리아는 화산이 폭발하였을 때 분출된 여러 물질 가운데서 다공질의 화산쇄, 화산사, 기타 화산회 등이 융합하여 이루어진 화산성토로 알려져 있으며, 특히 제주도 기생화산 전역에 걸쳐 산출되고 있다.⁴⁸⁾

스코리아는 지역 및 색깔에 따라 다소 광물 조성이 다르지만 주요광물은 사장석(Plagioclase), 휘석(Pyroxene), 자철석(Hematite), 감람석(olivine) 및 비결정질의 유리질 등으로 알려져 있다.^{48,49)} 그 중 사장석은 Ca이 많은 Anorthite, 휘석은 Diopside가 주종을 이루며, Anorthite는 조암광물로서 CaAl₂Si₂O₈ 조성을 가지며 보통 albite결정이 10~0%, anorthite 결정이 90~100% 함유된 광물이다.⁴⁹⁾ 휘석(pyroxene)은 인접한 4면체끼리 2개의 산소원자를 공유하는 규소 4면체의 단일 사슬로 된 결정구조를 갖고 있는데 제주 스코리아는 투회석(diopside)으로서

CaMgSi₂O₆의 조성을 갖으며, 감람석은 금속을 함유하는 8면체 사슬이 독립된 SiO₄ 4면체들을 연결하고 있는 사방정계결정구조를 가지며 보통 마그네슘 감람석(Mg₂SiO₄)과 철 감람석(Fe₂SiO₄)으로 나누어진다.

제주 스킨리아는 지역에 따라 조금씩 차이가 있으나 입자가 수 cm 정도의 조립질이 주를 이루며, 기공이 많고 가벼우며 색깔은 적갈색, 황갈색, 흑색 및 암회색을 띠며, 주성분은 SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃로 함량이 75%에 달하며, 유기불순물의 함량이 비교적 적게 나타나는 안정된 화학조성을 갖는다.⁴⁹⁾ 색상에 따른 산화물의 조성비를 보면 SiO₂는 암회색 스킨리아가 높은 함량치를 보이며, Al₂O₃는 황갈색과 흑색, Fe₂O₃는 적갈색, CaO는 흑색, MgO는 암회색, Na₂O + K₂O는 암회색과 적갈색, TiO₂는 적갈색 스킨리아가 각각 높은 함량을 보인다.⁴⁸⁾

스킨리아의 물리적 특성을 살펴 보면, 내화도는 1120~1210℃이고, 흡수율은 17.7~32.5%로 높은 흡수율을 보인다. 마모율은 조직의 치밀, 강약, 균질, 기공의 과다 등 여러 가지 요인에 기인하는 것으로 47.25~67.22%로 일반 자갈이나 모래보다 높다. 단위 용적당 중량은 0.65~0.75 g/cm³의 범위고, 스킨리아의 기공내의 수분함유량에 기인하는 절대 건조 비중은 1.31~1.90의 범위를 보이며, 표면 건조 비중 1.85~2.45 보다 작다.⁴⁸⁾

이러한 특성을 지닌 스킨리아는 현재 타일, 벽돌 등의 건축재료, 딸기나 란 등의 고품배지물질, 도자기의 유약재료, 콘크리트용 골재, 경량구조용 골재 등으로 활용되고 있고, 스킨리아의 지질학적 연구⁴⁸⁾ 및 중금속 흡착에 관한 연구^{7,49)}가 수행된 바 있다.

또한 제주 스킨리아는 실리카와 알루미나 함량이 60% 이상으로 비교적 높으므로 스킨리아에 다양한 농도의 NaOH를 가하고 반응시간, 반응온도 등을 조절하는 수열반응에 의해 Na-P1, hydroxy sodalite, nepheline hydrate, analcime, cancrinite 등의 5종류의 제올라이트를 합성하였고,¹²⁾ 이들 제올라이트를 이용하여 Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Sr²⁺ 및 Mn²⁺ 등의 중금속 제거 특성을 연구하였으며, 합성 제올라이트는 스킨리아에 비해 수십배 높은 제거량을 보인다고 하였다.³³⁾

2.3. 흡착제(이온교환체)의 고정화 방법

한정된 공간 속에 물질의 이동성을 제한하는 것을 고정화라고 하며, 어떤 물질을 고정화시키면 재사용이나 회수가 용이하다는 장점이 있다.⁵⁰⁾ 분말 형태로 사용되는 무기 흡착제는 높은 비표면적 및 이온교환능 및 빠른 이온교환성으로 중금속 제거에 대해 많은 연구가 수행되고 있으나 용매로부터 분리가 어려워 산업적으로 적용하기가 어려우므로 분말 형태의 무기흡착제를 유기 고분자물질로 고정화하면 무기 흡착제의 유출을 방지할 수 있고 재사용이 가능하다고 보고하고 있다.^{20,22,51)}

Fig. 1은 고정화 방법들을 나타낸 것으로, 고정화 방법은 크게 가두기(entrapped)와 결합(bound)이 있으며, 물질을 작은 공간 속에 물리적으로 가두는 형태인 가두기는 매트릭스 형태(matrix entrapped)와 멤브레인 형태(membrane entrapped)로 나눌 수 있고, 결합에는 물질의 표면에 고정화시키는 형태인 흡착(adsorbed)과 공유결합(covalently bound)의 방법이 있다.⁵¹⁾

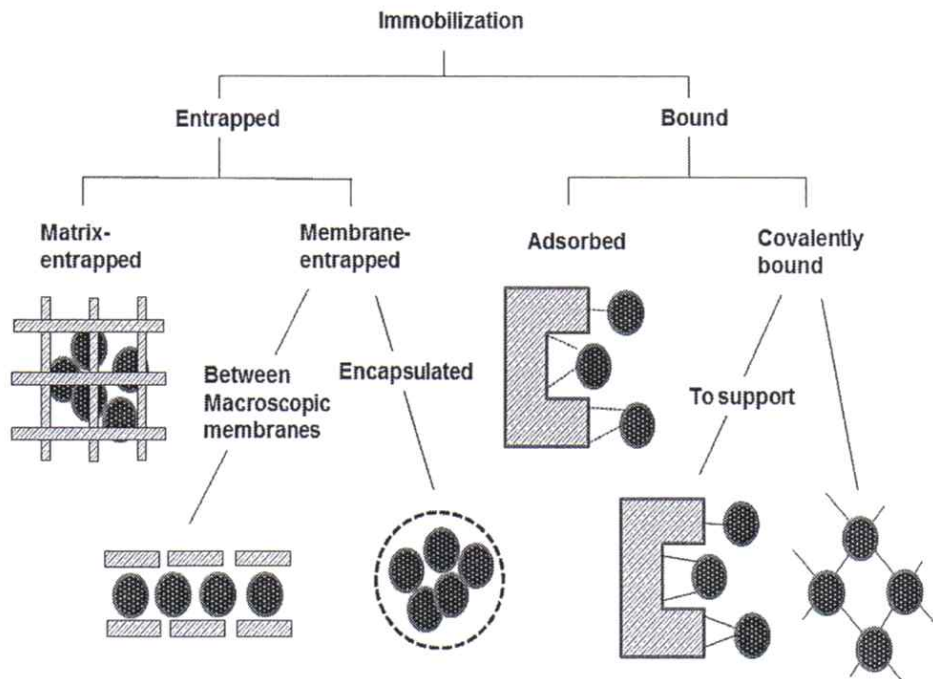


Fig. 1. Major immobilization methods.⁵⁰⁾

2.3.1.가두기(matrix entrapped)

고정화를 위하여 사용되는 격자는 보통 Ca-alginate, Ba-alginate, Agar, k-carrageenan, polyethylene glycol(PEG), polyacrylamide, collagen과 같은 고분자 물질이 사용되며 활성탄이나 규조토와 같은 고체 격자도 이러한 목적을 위해 쓰인다. 고정화하고자 하는 물질을 고분자 속에 고정화시킬 때 고정하고자 하는 물질을 중합반응이 일어나기 전에 중합체 용액에 혼합된다. 액체상의 고분자와 고정하고자 하는 물질의 혼합물을 입자형으로 만들기 위하여, 고정하고자 하는 물질을 포함한 중합 젤을 밀어내거나 주형을 사용한다.⁵⁰⁾

본 고정화의 예로서 해양 갈조류인 미역과 톳을 Ca-alginate, Ba-alginate, k-carrageenan 및 PEG로 고정화하여 Cu 및 Pb 이온 제거,^{52,53)} 변형된 슬러지 바이오메스를 고분자 물질인 calcium alginate, polyvinyl alcohol (PVA), carboxymethylcellulose sodium salt (CMC), activated carbon (AC) 등으로 고정화시킨 복합체를 이용하여 Cu²⁺ 및 Cr⁶⁺ 제거에 활용한 바 있다.³⁾

2.3.2.캡슐화(encapsulated)

캡슐화는 고정하고자 하는 물질을 연속적인 고분자 물질의 막으로 둘러싸거나 코팅하는 과정을 가리킨다.^{50,54)} 캡슐의 내용물을 중심물질(core material), 둘러싸는 얇은 고분자 필름을 벽 물질(wall material)이라고 부른다. 캡슐화 제조에는 상전환법, 계면 중합법, in-situ중합, 분무 건조법 등의 방법이 사용된다.⁵⁴⁾ 본 고정화의 예로써 상전환을 통한 캡슐화에 의해 zirconium phosphate를 함유하는 PS 캡슐은 PS와 zirconium phosphate과의 질량비가 1:1 의 조건에서 최적의 캡슐이 제조하였으며, 이는 Pb²⁺ 함유하는 폐수중에 우수한 적용성을 보인다고 하였다.²⁵⁾

2.3.3.흡착(adsorbed)

흡착이란 고정하고자 하는 물질이 반 데르발스 힘 또는 분산력과 같은 물리적 힘에 의하여 지지입자의 표면에 부착되는 것으로, 흡착된 물질은 활성부위가 전혀 영향을 받지 않아서 흡착이 되더라도 모든 활성이 유지가 된다. 하지만 결합력이 약하기 때문에 강한 유체역학적 힘이 존재할 때 고정화된 물질이 탈착될 수 있는 단점이 있다. 고정하고자 하는 물질의 흡착에 사용되는 물질로는 주로 다공성 유리, 세라믹, 알루미늄, 실리카, 규조토, 점토, 벤토나이트와 같은 무기재료와 셀룰로오스, 전분, 활성탄과 같은 유기재료, 그리고 Amberlite, Sephadex, Dowex와 같은 이온 교환수지 등이 있다.⁵⁰⁾

2.3.4. 공유결합(covalently bound)

공유결합이란 고정하고자 하는 물질의 아미드기, 카르복실기, 수산화기, 황화수소기와 같은 관능기를 공유결합에 의해 지지물질의 표면에 부착시키는 것이다. 지지물질의 관능기는 시안화 브롬, 탄화이마이드, 글루타르 알데하이드와 같은 약품을 사용하여 활성화시킨다.⁵⁰⁾ 또 다른 방법으로는 고정하고자 하는 물질들이 가교 결합이 되면 불용성 집합체를 형성하거나, 고정하고자 하는 물질끼리 서로 연결된다.⁵⁰⁾

예를 들면, chitosan을 diethylenetriaminepentaacetic acid와 가교 결합시켜 Cr 이온 제거에 활용한 바 있다.⁵⁵⁾

2.4. 제올라이트에 의한 중금속 이온의 흡착

2.4.1. 중금속 이온의 흡착이론

흡착제에 의한 피흡착물의 흡착은 크게 교환흡착(흡착제와 피흡착제 간의 전기적인 친화), 물리적인 흡착(Van der Waals 힘), 그리고 화학적인 흡착(피흡착제와 흡착제 표면간의 화학적인 결합)으로 나눌 수 있으며, 물리흡착의 주된 힘은 London dispersion 인력과 van der Waals 인력으로 흡착력이 비교적 약하게 발생되고, 화학흡착은 이온결합 및 공유결합 등의 화학결합으로 강하게 발생된다.⁵⁶⁾

물리흡착의 경우 흡착제 표면과 흡착질간의 전자의 공유가 약하기 때문에 흡착질은 분자간의 인력으로 인해 일시적으로 붙잡힌 상태라고 볼 수 있으며, 약하게 흡착되어 흡착열이 낮고, 반응속도가 빠르며(쉽게 탈착 및 재생될 수 있음) 가역적이라 볼 수 있고, 대부분의 기상흡착에 해당된다. 반면 화학흡착은 흡착제와 흡착질 간에 전자의 이동에 의한 화합물이 생성되기 때문에 흡착열이 높고, 반응속도가 느린 비가역 반응으로 나타나는 것이 특징이며, 액상흡착에서 주로 발생한다.^{57,58)}

본 연구에 사용된 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거는 넓은 의미의 흡착인 이온교환에 의하여 이루어진다.⁵⁹⁾ 이온교환은 고상과 액상의 두 개의 상(phase) 사이에 가역적으로 이온교환이 일어나는 현상으로 이것에 의해 목적으로 하는 이온을 제거하는 것이다. 수중에 용해하고 있는 여러 가지 이온은 이온교환체 입자의 교환기와 반응하여 화학적으로 흡착된 경우이지만, 그 반응은 보통 화학양론적으로 진행된다. 이 과정에서 고체상의 구조에 화학적인 변화가 일어나는 것은 아니며, 단지 교환기 부분에서 교환 반응만 진행하게 된다. 이와 같은 성질을 나타내는 고체상의 물질을 이온교환체라 한다.

이온교환체의 교환 평형은 단순히 교환반응만의 평형에 의한 것이 아니고, 교환체의 관능기(고정이온)와 대립이온(가동이온)의 수화와 같은 이온간의 반발, 이온교환체에서 액상 중의 전해질의 일부가 이온교환에 의하지 않고 이온교환체 내로 이동하는 수착 평형 등도 포함되어 있는 것으로 그 내용은 아주 복잡하다.

2.4.2. 중급속 이온의 흡착속도

다공성의 흡착제에 의한 흡착질의 흡착공정은 크게 3단계로 분류할 수 있다⁶⁰⁾:

1) 벌크 용액(bulk solution)으로부터 흡착제의 외부 표면으로 액상 경계층을 통한 흡착질의 운반(film diffusion control), (2) 흡착제의 표면으로부터 흡착제의 활성부위로 흡착질의 운반(particle diffusion control), (3) 흡착제의 외부 및 내부 활성 부위에서 흡착질과의 상호 작용(chemical reaction kinetic control).

위에 언급된 단계의 하나 또는 많은 단계가 흡착제에 의한 흡착질의 흡착 속도, 흡착제에 흡착되는 흡착질의 양을 결정한다.

흡착제에 의한 흡착질의 흡착속도는 일반적으로 유사 1차 속도식 및 유사 2차 속도식으로 표현된다.

유사 1차 속도식은 다음과 같이 표현된다.⁶¹⁾

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

여기서 k_1 은 유사 1차 속도상수이고, q_t 는 흡착시간 t 에서의 흡착량, q_e 는 평형흡착량이다. 식(1)를 $t=0, q_t=0$ 와 $t=t, q_t=q_t$ 의 조건을 적용하여 적분하게 되면, 식(2)을 얻게 된다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

식(2)를 t 에 대해 $\ln(q_e - q_t)$ 를 도시하면 k_1 을 구할수 있다.

유사 2차 속도식은 다음의 형태로 표현된다.⁶²⁾

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

여기서 k_2 는 유사2차 속도상수이다. 식 (3)를 적분하면 다음과 같이 된다.

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

식 (4)를 t 에 대해 $\frac{t}{q_t}$ 로 도시하면 기울기로부터 q_e 를, 절편으로부터 k_2 를 구할 수 있다.

2.5. 용액 중 중금속(Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+})의 흡착에 관한 선행 연구 사례

본 연구의 제거 대상 중금속인 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 에 대해 다양한 흡착제를 이용하여 최근 연구 내용을 정리하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 연구자들은 상기 중금속 흡착에 생물흡착제, 천연 및 합성 제올라이트를 비롯한 다양한 흡착제를 이용한 연구가 진행되고 있다.

해양갈조류인 미역, 톳, 모자반 등의 생물흡착제를 이용한 Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 의 최대 흡착량은 각각 39~79 mg/g,⁵²⁾ 55~72 mg/g⁶³⁾ 이라 하였으며, 졸-겔 공정을 통해 술폰산기를 함유하는 혼성의 실리카 흡착제에 의한 Cr^{3+} 의 최대 흡착량은 72.8 mg/g,⁶⁴⁾ PVA에 무기 흡착제인 ZnO를 전기방사기술로 고정화하여 만든 PVA/ZnO 나노섬유 흡착제에 의한 Ni^{2+} 의 최대 흡착량은 72.8~94.43 mg/g으로 보고되고 있다.⁶⁵⁾

나무껍질, grass, peat moss, compost 등의 식물질(biomass)을 polysulfone 및 polycarbonate으로 고정화한 비드에 의한 Cr^{3+} 의 흡착량은 각각 3.96~4.00 mg/g · biomass, 3.53~3.99 mg/g · biomass으로 보고되고 있다.²⁰⁾

천연 제올라이트(clinoptilolite)를 이용하여 산성광산배수로부터 Zn^{2+} 을 포함한 중금속 이온의 제거는 유사 2차 속도식에 부합된다고 하였으며,⁶⁶⁾ 석탄재로부터 합성한 제올라이트의 폐수 중 Zn^{2+} 의 흡착은 Langmuir 등온흡착식에 잘 부합되며, 최대 흡착량은 47.34 mg/g,⁶⁷⁾ 석탄재, 천연 클링커로부터 합성한 faujasite, Na-phillipsite 등의 제올라이트를 이용하여 산성광산배수로부터 중금속의 제거 연구를 수행한 결과 중금속의 선택성은 $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ 의 순으로 보고하였으며,³⁹⁾ 석탄재로부터 합성한 4A 제올라이트 및 상업용 4A 제올라이트를 이용하여 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 등을 포함한 혼합 중금속의 제거능을 검토한 결과, 흡착 속도는 유사 2차 속도식에, 흡착등온식은 Langmuir식에, 흡착량은 pH 3에서 석탄재 유래 4A 제올라이트의 경우 Cr^{3+} 41.61 mg/g, Zn^{2+} 30.80 mg/g, Ni^{2+} 8.96 mg/g, 상업용 4A 제올라이트의 경우 Cr^{3+} 45.29 mg/g, Zn^{2+} 31.58 mg/g, Ni^{2+} 7.90 mg/g 으로 선택성은 $\text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 을 보였다.³⁴⁾ 그리고 메타카올린에 기인한 지오폴리머의 미세구조, 기계적 성질 및 중금속 흡착에 미치는 천연 제올라이트의 영향에서 중금속 흡착은 Langmuir식에, 선택성은 $\text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ 이었다고 보

고하고 있다.⁶⁸⁾ 연구 결과에서 보여지는 바와 같이 연구자에 따라 제올라이트의 중금속 선택성은 차이를 보이고 있는데, 이는 실험 조건 및 흡착제의 성질에 관계되는 특별한 시스템에 의한 것일 것이다.

루마니아의 2종류의 석탄재로부터 합성한 제올라이트(Na-P1, hydroxy sodalite, analcime 및 gmelinite) Ni²⁺, Zn²⁺의 흡착량은 각각 23.26~24.51 mg/g, 61.35~69.93 mg/g 으로 보고하였다.⁴¹⁾

Table 1. Removal of Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ in aqueous solutions by various adsorbents

Adsorbent	q _{max} (mg/g)			Reference
	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	
Marine brown algae (<i>Undaria pinnatifida</i> , <i>Hizikia fusiformis</i> , <i>Sargassum fulvellum</i>)	-	39~79	-	52
Marine brown algae (<i>Undaria pinnatifida</i> , <i>Hizikia fusiformis</i> , <i>Sargassum fulvellum</i>)	-	-	55~72	63
Hybrid silica with sulphonic acid			72.8	64
PVA/ZnO nanofiber	94.43			65
Vegetation immobilized with polysulfone and polycarbonate			3.53~ 4.00	20
Zeolite 4A	7.90~ 8.96	30.80~ 31.58	41.61~ 45.29	34
Fly ash based zeolite (China)		47.34		67
Fly ash based zeolite (Romania)	23.26~ 24.51		61.35~ 69.93	41

III. 실험 재료 및 방법

3.1. 실험 재료

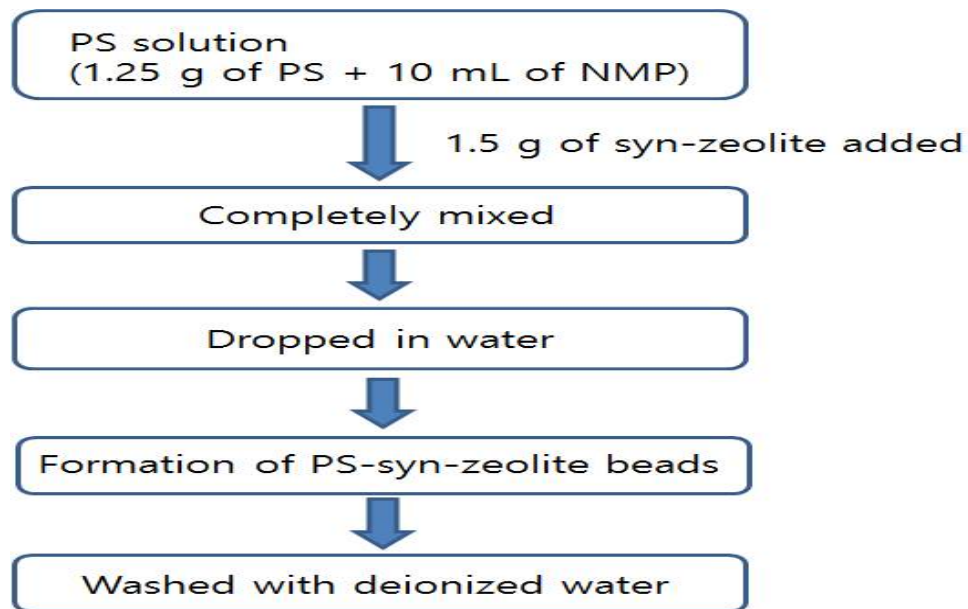
본 연구에서 사용한 합성 제올라이트는 (주)송이산업에서 구입한 스크리아를 용융/수열합성에 의해 합성한 제올라이트를 이용하였다.⁶⁹⁾ 즉, 합성조건으로는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 2.5로 고정하고 Si와 Al 추출을 위한 알카리 시약은 NaOH를 사용하여 NaOH:scoria 비를 1.8로 혼합하여 500 °C에서 1 시간동안 용융시키고, 소성된 시료를 수용액에서 교반하면서 숙성 및 결정화 과정을 거쳐 제올라이트를 제조하였으며, 탈이온수로 수차례 세척하고 105 °C에서 2 시간 건조한 후 분쇄하여 170 mesh 이상인 것을 선별하여 실험에 사용하였다. 이하 합성 제올라이트를 syn-zeolite라 명명하였다.

고분자물질인 PS와 PAN은 Sigma-Aldrich Co.(USA)에서 구입하여 사용하였고, 용매인 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)과 dimethyl sulfoxide (DMSO)는 Daejung Chem. Co.(Korea, EP)에서 구입하여 사용하였다. Ni, Zn 및 Cr^{3+} 이온의 표준용액은 각각 Sigma-Aldrich Co. 제품의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 초순수(Milli-Q Millipore $18.5 \text{ M}\Omega^{-1}$ conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

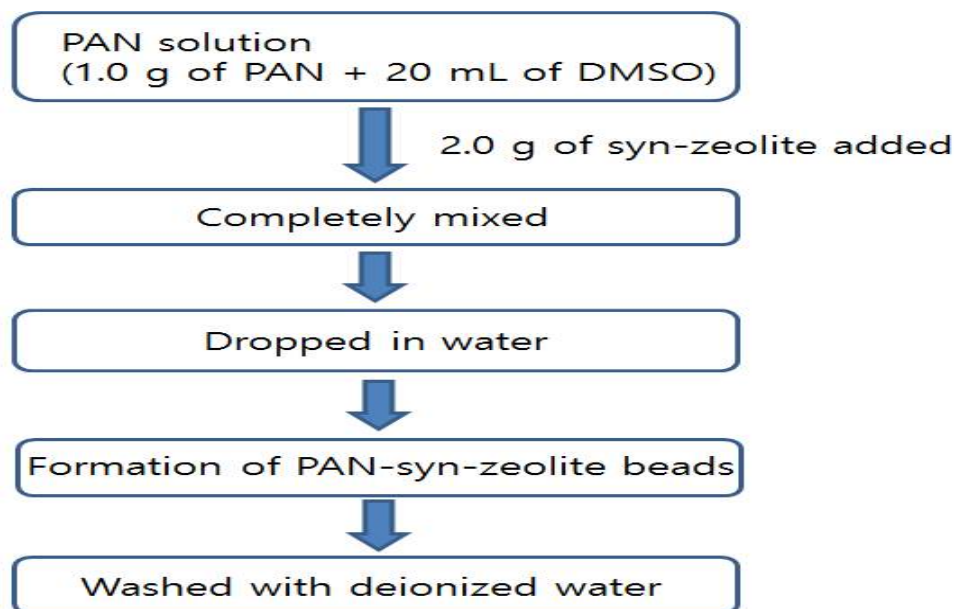
3.2. PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드 제조

PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 합성 방법은 Fig. 2에 나타내었다. PS-syn-zeolite 비드의 제조는 PS 1.25 g을 NMP 10 mL에 충분히 용해시킨 후 이 용액에 합성한 제올라이트 1.5 g을 넣고 균일한 슬러리가 되도록 충분히 혼합시켰다. PS와 합성 제올라이트가 혼합된 슬러리를 직경 1 mm 주사기를 이용하여 초순수에 떨어뜨려 PS-zeolite 비드를 합성하였으며, 이를 초순수로 수차례 세척한 후 실험에 사용하였다.

PAN-syn-zeolite 비드의 제조는 PAN 1.0 g을 DMSO 10 mL에 충분히 용해시킨 후 합성 제올라이트 2.0 g을 넣고 충분히 균일하게 혼합시킨 후, PS-syn-zeolite와 마찬가지로 1 mm 주사기를 이용하여 초순수에 떨어뜨려 PAN-zeolite 비드를 합성하였고 이를 초순수로 수차례 충분히 세척 후 실험에 사용하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. Procedure for the preparation of (a) PS-syn-zeolite beads and (b) PAN-syn-zeolite beads.

3.3. 특성 분석

본 연구에 사용한 분말 합성 제올라이트, PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 특성을 파악하기 위해 한국기초과학지원연구원 제주센터 및 부산센터에 의뢰하여 비드의 특성을 분석하였다. 제조된 비드 내의 합성 제올라이트의 광물조성은 X-ray diffractometer(XRD, PANanalytical, X'pert PRO MRD, Netherland)를 사용하여 X-선 회절시험을 하였으며, 비드내에 존재하는 PS 및 PAN 등의 고분자물질 및 합성 제올라이트의 기능기는 Fourier Transform Infrared Spectrometer(FT-IR, Bruker, Vertex 80v, Germany)를 사용하여 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 분석하였다. 비드의 열적 특성을 파악하기 위해 열중량 분석기(thermal gravimetric analysis, TGA, TA-Instrument, Q600, USA)를 이용하여 $20\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 온도에 따른 무게 감소를 측정하였다. 비드 표면 공극의 분포와 형태는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, Carl Zeiss, SUPRA 55VP, Germany)를 이용하여 관찰하였다.

3.4. 중금속 이온 흡착 실험

합성한 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드에 의한 중금속 이온(Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+}) 흡착 특성은 중금속 이온의 접촉시간의 영향, pH의 영향 및 공존이온의 영향 등의 실험을 통해 조사하였으며, 비드의 재사용 가능성을 검토하였다.

흡착 실험은 회분식으로 진행하였다. 500 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+} 용액 200 mL와 PS-syn-zeolite 비드 2 g 또는 PAN-syn-zeolite 비드 2 g을 넣은 후 수평진탕기(Sci Labshake, SSO-2D, Korea)로 200 rpm 속도로 교반하면서 일정 시간마다 1 mL의 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(Eppendorf, Centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심분리한 후 상등액을 취하여 원자흡수분광광도계(Perkin Elmer, AAnalyst 400, USA)로 분석하였다.

PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드에 흡착된 각 중금속 이온의 흡착량(q_t), 제거율(removal, %) 및 분배상수(K_d , Lg^{-1})^{24,55}은 다음과 같이 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (5)$$

$$Removal(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e \times m} = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

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

IV 결과 및 고찰

4.1. 특성 분석

4.1.1. XRD 분석

본 연구에서 사용한 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드 내의 스코리아로부터 합성된 제올라이트(syn-zeolite)의 특성이 유지되는가를 확인하기 위하여 합성 제올라이트 및 Na-A 표준 제올라이트와 함께 측정된 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 보면 합성 제올라이트의 2θ 값은 7.120, 10.094, 16.043, 21.592, 23.898, 26.037, 29.880, 34.092에서 회절 피크가 관측되었으며, 이를 Fig. 3(d)의 표준 제올라이트와 비교하였을 때 회절 피크의 위치가 일치하여 본 연구에서 사용한 합성 제올라이트는 Na-A 제올라이트인 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 3(b), 3(c)에서 보듯이 합성한 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 회절 피크도 고정화 전의 합성 제올라이트와 동일한 위치에서 관찰되었다. 따라서 고분자 PS 및 PAN으로 합성 제올라이트를 고정화한 후에도 합성 제올라이트의 구조 특성이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

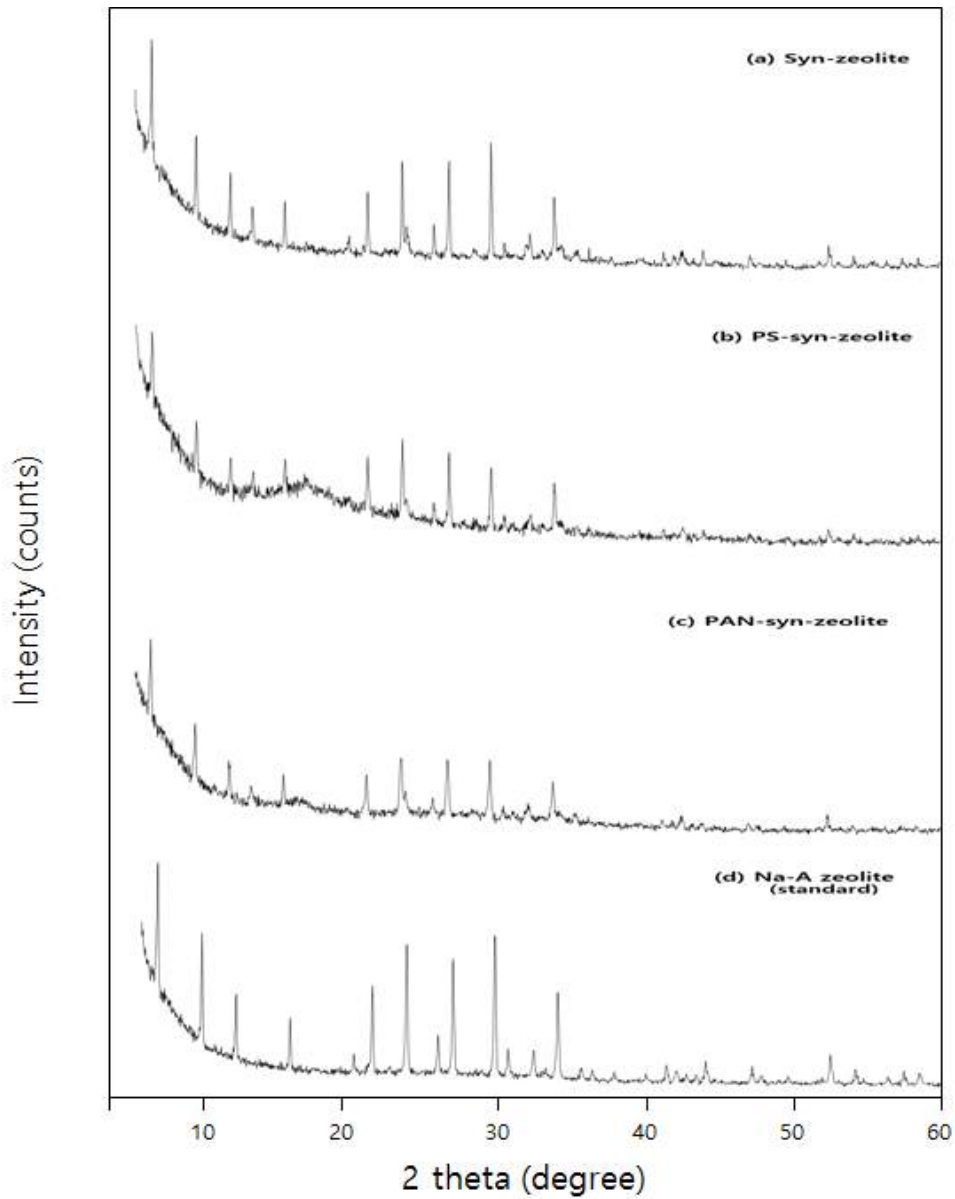


Fig. 3. XRD patterns of (a) zeolite synthesized from Jeju scoria (syn-zeolite), (b) PS-syn zeolite beads, (c) PAN-zeolite beads, and (d) standard zeolite (Na-A zeolite).

4.1.2. FT-IR 분석

제조된 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드 내에 합성 제올라이트, PS 및 PAN이 고정화되어 있는 것을 확인하기 위하여 제조된 비드, 합성 제올라이트(syn-zeolite), PS 및 PAN의 기능기를 FT-IR를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4은 합성 제올라이트(syn-zeolite), PS와 합성한 PS-syn-zeolite 비드의 FT-IR 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)에서 보듯이 합성 제올라이트의 경우 564 cm^{-1} 에서 Si-O-Na^+ 피크, 979 cm^{-1} 에서 Si-O-Al 피크, 1639 cm^{-1} 에서 H_2O 분자의 피크가 관찰되었다.^{22,24,70)} 고분자 PS는 Fig. 4(b)에서 보듯이 1078 cm^{-1} 및 1106 cm^{-1} 에서 방향족 환(aromatic ring)의 피크, 1238 cm^{-1} 에서 aryl ether 기의 C-O-C 피크, 1296 cm^{-1} 및 1322 cm^{-1} 에서 O=S=O 피크, 1362 cm^{-1} , 1408 cm^{-1} 및 2870 cm^{-1} 에서 CH_3 기의 C-H 피크, 1488 cm^{-1} 및 1583 cm^{-1} 에서 방향족 환의 C=C 피크가 관찰되었다.^{28,71)} 그리고 본 연구에서 합성되었던 PS-syn-zeolite 비드(Fig. 4(c))의 경우에는 PS에서 관찰되었던 1080 cm^{-1} 및 1105 cm^{-1} 에서 방향족 환(aromatic ring)의 피크, 1242 cm^{-1} 에서 aryl ether 기의 C-O-C 피크, 1294 cm^{-1} 및 1323 cm^{-1} 에서 O=S=O 피크, 1488 cm^{-1} 및 1585 cm^{-1} 에서 방향족 환의 C=C 피크, 합성 제올라이트에 존재하였던 562 cm^{-1} 에서 Si-O-Na^+ 피크, 1012 cm^{-1} 에서 Si-O-Al 피크, 1639 cm^{-1} 에서 H_2O 분자의 피크가 관찰되었다. 이러한 결과를 통해 합성 제올라이트가 고분자 PS에 성공적으로 고정화되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 합성 제올라이트(syn-zeolite), PAN 및 합성한 PAN-syn-zeolite 비드의 FT-IR 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5(b)에서 보듯이 고분자 PAN $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})-]_n$ 은 1456 cm^{-1} 및 2938 cm^{-1} 에서 CH 및 CH_2 기의 C-H 피크, 2244 cm^{-1} 에서 $\text{C}\equiv\text{N}$ 피크 등이 관찰되었고, Fig. 5(c)에서 보듯이 본 연구에서 합성되었던 PAN-syn-zeolite 비드의 경우에는 PAN에서 관찰되었던 1453 cm^{-1} 에서 CH 및 CH_2 기의 C-H 피크, 2244 cm^{-1} 에서 $\text{C}\equiv\text{N}$ 피크 등이 관찰되었으며,^{22,72)} 제올라이트에 존재하였던 562 cm^{-1} 에서 Si-O-Na^+ 피크, 991 cm^{-1} 에서 Si-O-Al 피크, 1639 cm^{-1} 에서 H_2O 분자의 피크가 관찰되었다. 이러한 결과를 통

해 합성 제올라이트가 고분자 PAN에 성공적으로 고정화되었음을 확인할 수 있었다.

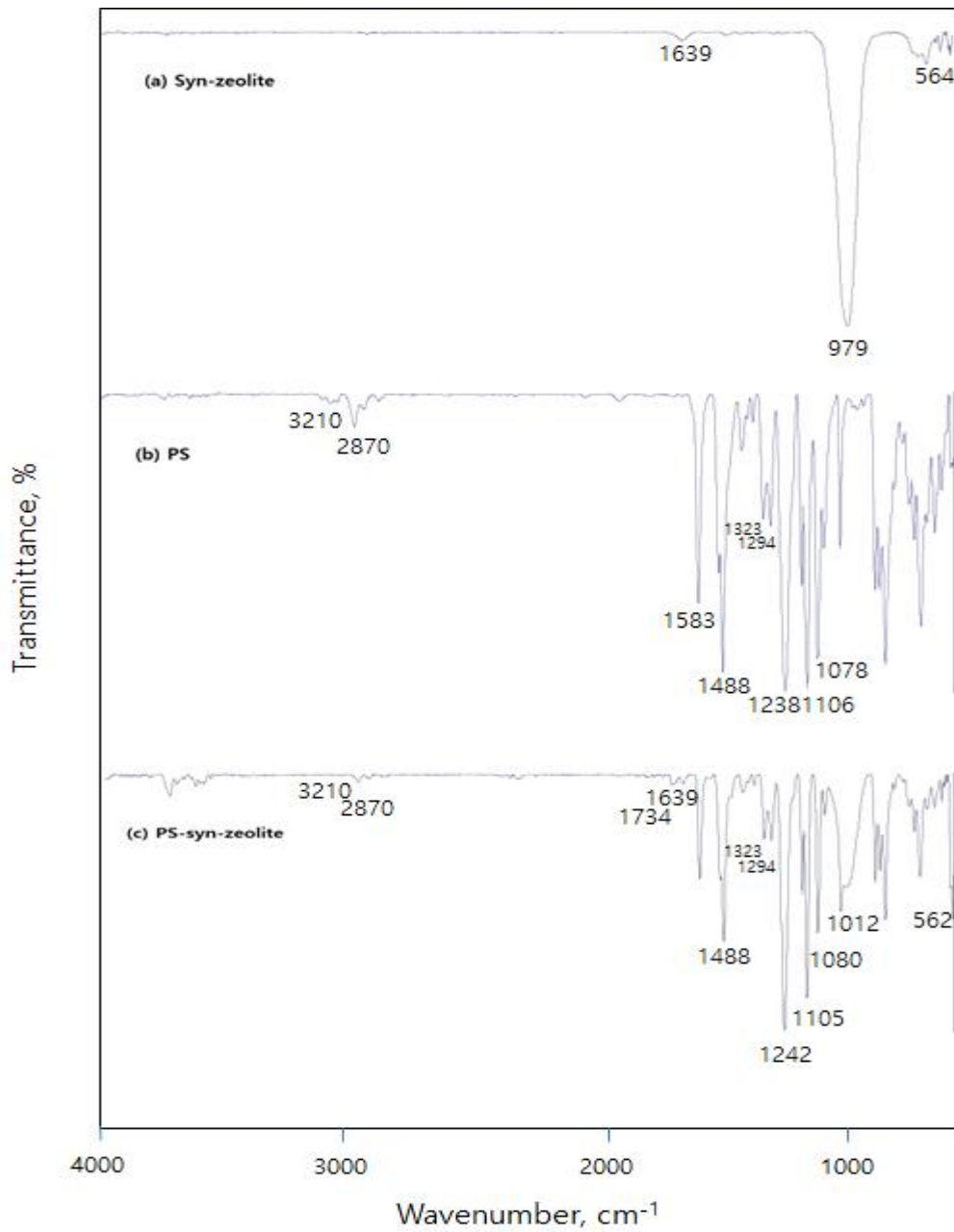


Fig. 4. FT-IR spectra of (a) zeolite, (b) PS, and (c) PS-zeolite beads.

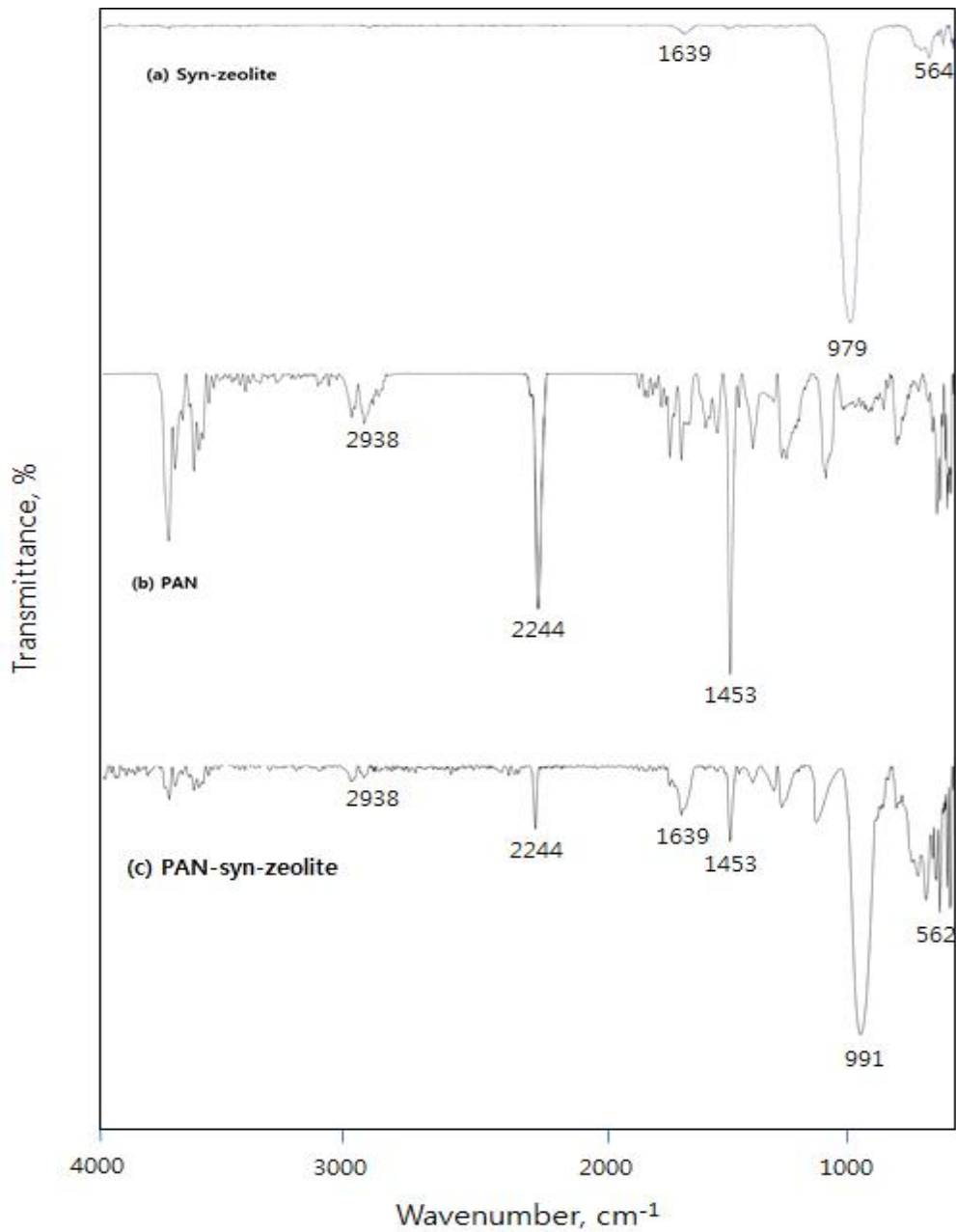


Fig. 5. FT-IR spectra of (a) syn-zeolite, (b) PAN, and (c) PAN-syn-zeolite beads.

4.1.3. TGA 분석

본 연구에 사용된 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 열적 성질을 파악하기 위하여 이들 비드와 제조에 사용된 합성 제올라이트, PS 및 PAN과 함께 TGA 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 6는 본 연구에서 사용한 합성 제올라이트(syn-zeolite), PS와 합성한 PS-syn-zeolite 비드의 TGA 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 합성 제올라이트는 100-200 °C의 온도 범위에서 수분의 증발에 의한 약 15%의 무게 감소를 보였고,⁷³⁾ 고분자 PS는 500-600 °C의 온도범위에서 이의 휘발성에 의해 약 67%의 무게 감소를 보였다.⁵⁾ 또한 본 연구에서 합성한 PS-syn-zeolite 비드의 경우에는 100-200 °C의 온도 범위에서 합성 제올라이트에 함유된 수분에 의한 무게 감소와 500-600 °C의 온도범위에서 PS에 의한 무게 감소가 관찰됨으로써 PS-syn-zeolite 비드내에 합성 제올라이트가 고정화 되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 본 연구에서 사용한 합성 제올라이트(syn-zeolite), PAN과 합성한 PAN-syn-zeolite 비드의 TGA 결과를 나타낸 것이다. 고분자 PAN는 290-420 °C의 온도범위에서 CN 기의 올리고머화(oligomerization), 부분적으로 HCN 및 암모니아의 휘발에 의해 약 50%의 무게 감소를 보였다.^{22,74)} 또한 본 연구에서 합성한 PAN-syn-zeolite 비드의 경우에는 Fig. 5(c)와 동일하게 100-200 °C의 온도 범위에서 합성 제올라이트에 함유된 수분에 의한 무게 감소와 290-420 °C의 온도범위에서 PAN에 의한 무게 감소가 관찰됨으로써 PAN-syn-zeolite 비드내에 제올라이트가 고정화 되었음을 확인할 수 있었다.

PS와 PAN의 열적 안정성을 비교하면, 열분해 온도는 각각 500 °C, 290 °C로 PS가 훨씬 안정한 열적 안정성을 가짐을 알 수 있었다.

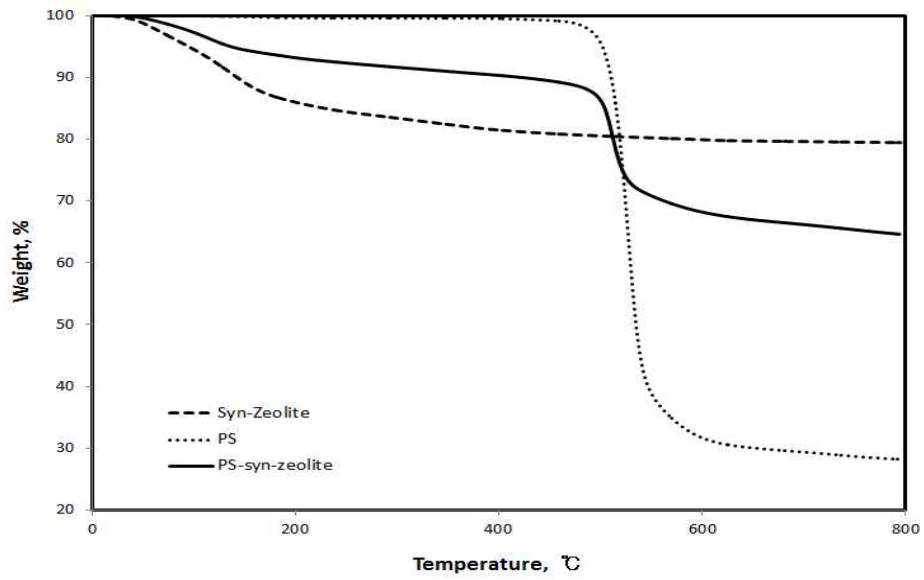


Fig. 6. TGA curves of syn-zeolite, PS, and PS-syn-zeolite beads.

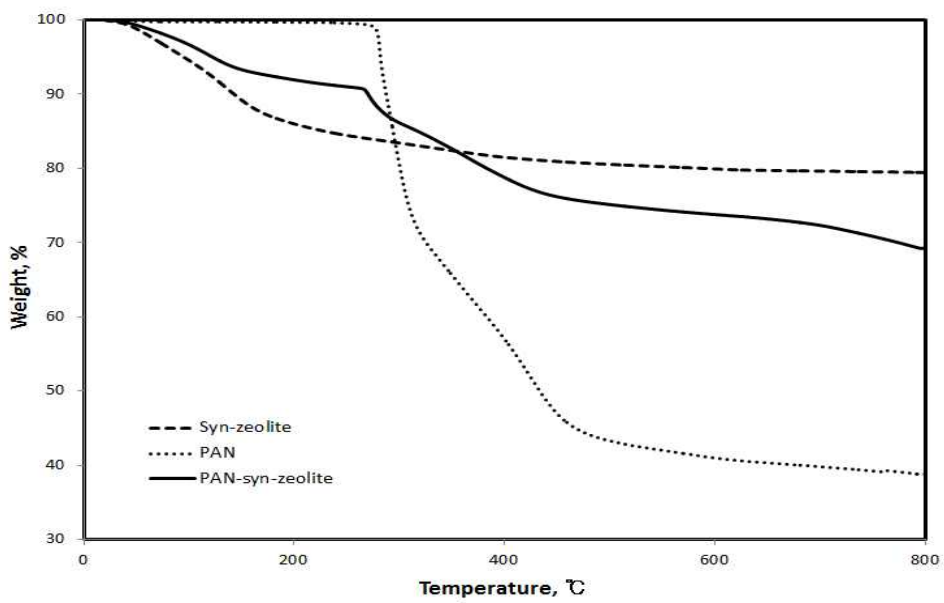


Fig. 7. TGA curves of syn-zeolite, PAN, and PAN-syn-zeolite beads.

4.1.4. SEM 분석

본 연구에 사용된 비드 및 합성 제올라이트의 표면을 관찰하기 위하여 합성 제올라이트(syn-zeolite), PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 SEM 사진을 측정하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8(a), 8(b)는 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 외형을 나타낸 것으로 크기가 약 2-3 mm인 구형이었다. Fig. 8(c)는 본 연구에 사용된 합성 제올라이트를 15,000배로 확대하여 나타낸 것으로 스코리아의 구조에 2-3 μm 의 Na-A형의 합성 제올라이트 입자가 부착되어 있는 것을 확인할 수 있었다.⁷⁰⁾

Fig. 8(d) ~ 8(f) 및 Fig. 8(g) ~ 8(i)는 각각 PS와 합성 제올라이트 및 PAN과 합성 제올라이트 함량을 달리하여 합성한 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 절단면을 관찰한 것이다. PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 내부는 다공성의 구조를 가지며, 고분자 표면과 다공성 구조 내부에 합성 제올라이트가 부착되어 있는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 8(d) ~ Fig. 8(f)는 각 PS 1.25 g과 합성 제올라이트 1.5 g, PS 1.25 g과 합성 제올라이트 2.0 g, PS 1.75 g과 합성 제올라이트 1.5 g의 조건에서 합성된 PS-syn-zeolite 비드의 절단면을 나타낸 것으로, PS의 함량이 일정한 조건에서 (1.25 g) 합성 제올라이트 함량이 증가함에 따라(1.5 g \rightarrow 2.0 g), 비드의 내부에는 더 많은 합성 제올라이트가 관찰되었고, 합성 제올라이트의 함량이 일정한 조건에서(1.5 g) PS의 함량을 증가함에 따라(1.25 g \rightarrow 1.75 g) 비드의 내부에 존재하는 기공들이 많이 감소하였으며, 이 조건에서 PS가 합성 제올라이트 입자의 활성점을 둘러싸게 되어 흡착을 방해할 것으로 사료된다.²⁴⁾ 동일한 결과가 PAN과 합성 제올라이트 함량을 달리하여 합성한 PAN-syn-zeolite 비드의 절단면에서 관찰되었다.

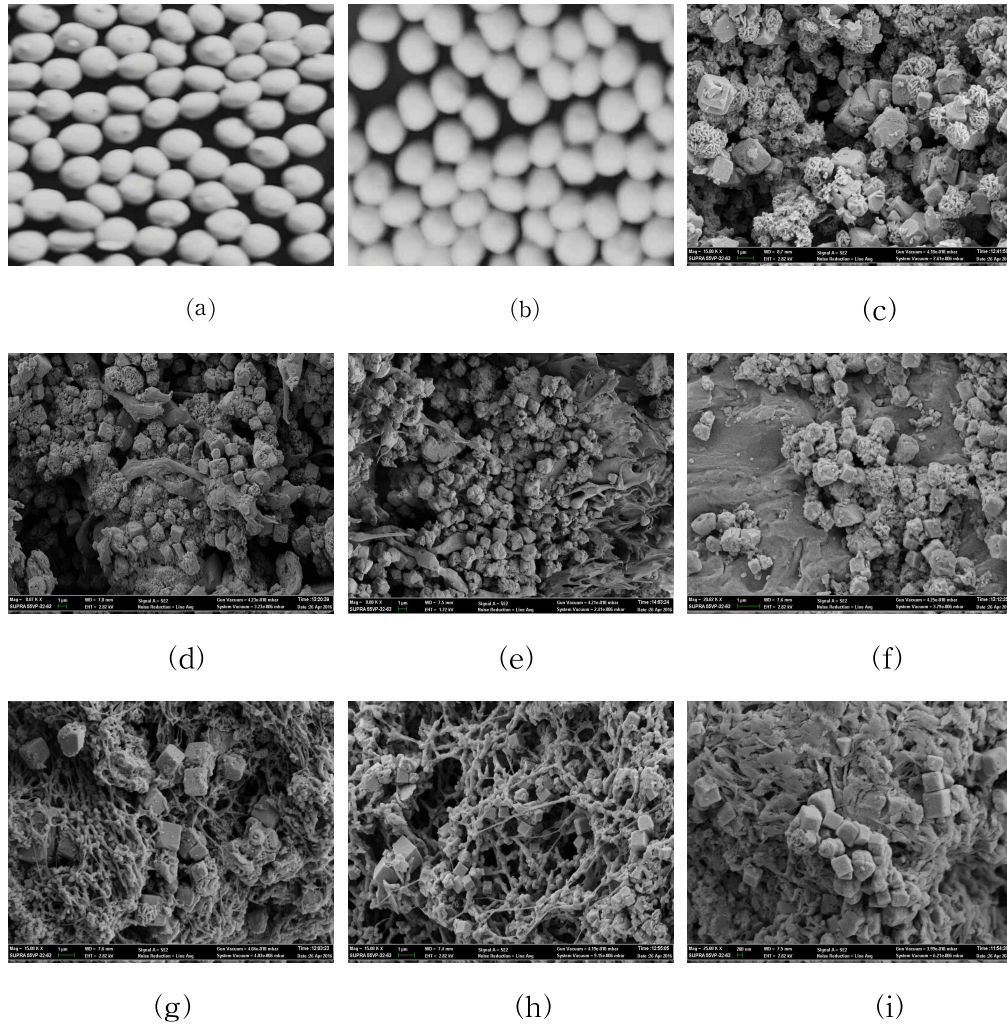


Fig. 8. Photographs of (a) whole PS-syn-zeolite beads and (b) PAN-syn-zeolite beads, SEM images of (c) syn-zeolite (X 15,000), and of the cross sectional area of PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite beads with different PS or PAN and syn-zeolite contents (X 25,000): (d) PS 1.25 g and syn-zeolite 1.5 g, (e) PS 1.25 g and syn-zeolite 2.0 g, (f) PS 1.75 g and syn-zeolite 1.5 g, (g) PAN 1.0 g and syn-zeolite 2.0 g (h) PAN 1.0 g and syn-zeolite 3.0 g, (i) PAN 1.5 g and syn-zeolite 2.0 g.

4.2. 비드의 합성 조건

합성 제올라이트를 고분자 물질인 PS 및 PAN으로 고정화할 때 최적 조건의 비드를 합성하기 위하여 PS와 합성 제올라이트 및 PAN과 합성 제올라이트 함량을 달리하여 비드를 합성하고 이들 합성한 PS-합성 제올라이트 비드 및 PAN-합성 제올라이트 비드 2 g에 50 mg/L의 중금속 이온(Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+}) 용액 200 mL를 각각 500 mL 삼각 플라스크에 가하고 48시간 이후에 중금속 이온의 제거율 변화를 Fig. 9 및 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 9에 보듯이 합성 제올라이트 함량을 1.5 g으로 하고 PS 함량을 1.25 g에서 1.75 g으로 증가할수록 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} 의 제거율은 각각 96%에서 80%, 99%에서 90%, 99%에서 77%으로 감소하였다. 이러한 결과는 Fig. 8(f)에서 보듯이 PS의 함량을 증가함에 따라 합성한 PS-syn-zeolite 비드의 기공들이 감소하여 중금속 용액의 순환이 원활하지 않기 때문이다.²⁴⁾ 또한 중금속 이온(Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+})에 대해 가장 높은 제거율의 조건인 PS의 함량이 1.25 g으로 하고 합성 제올라이트 함량이 1.0 g에서 2.0 g으로 증가하는 경우에 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} 의 제거율은 각각 72%에서 97%, 84%에서 99%, 53%에서 99%으로 증가하였으며, 합성 제올라이트 함량이 1.5 g 이상에서는 모든 중금속 이온의 제거율이 거의 일정하게 유지되었다. 이는 PS-syn-zeolite 비드 내의 합성 제올라이트 함량이 증가할수록 제거율이 증가하지만 단위 부피 내에 합성 제올라이트가 일정량 이상으로 많아지면 흡착제 사이의 가까워져 활성점이 공유되거나 상호 방해 작용이 생기기 때문이다.²⁴⁾

Fig. 10은 PAN과 합성 제올라이트 함량을 달리하여 합성한 비드에 의한 중금속 이온(Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+})의 제거율을 검토한 것으로, Fig. 9와 유사하게 합성 제올라이트 함량을 2.0 g으로 하고 PAN 함량을 1.0 g에서 2.0 g으로 증가할수록 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} 의 제거율은 각각 94%에서 88%, 98%에서 91%, 87%에서 69%으로 감소하였다. 또한 PAN의 최적 조건인 1.0 g으로 하고 합성 제올라이트의 함량을 1.0 g에서 3.0 g으로 증가하는 경우에 Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} 의 제거율은 각각 70%에서 97%, 86%에서 98%, 31%에서 93%으로 증가하였으며, 합성 제올라이트 함량이 2.0 g 이상에서는 모든 중금속 이온의 제거율이 거의 일정하게 유지

되었다.

따라서 본 연구에서는 PS-syn-zeolite 비드의 경우 PS 1.25 g, 합성 제올라이트 1.5 g(PS/syn-zeolite = 0.83) 조건, PAN-syn-zeolite 비드의 경우 PAN 1.0 g, 합성 제올라이트 2.0 g 조건(PAN/syn-zeolite = 0.50)에서 합성한 비드가 최적 조건이었으며, 이 조건에서 합성한 비드를 이용하여 항 후 실험을 수행하였다.

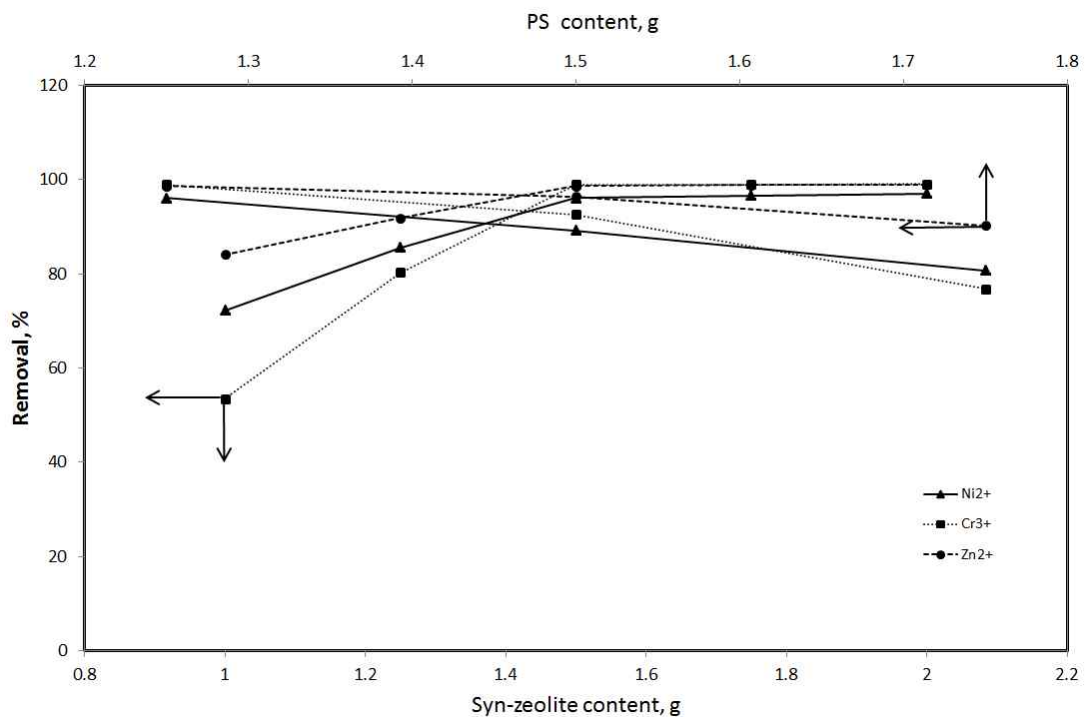


Fig. 9. Effects of PS and syn-zeolite contents for the removal of heavy metal ions (Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+}) by PS-syn-zeolite beads (heavy metal conc. = 50 mg/L, PS-syn-zeolite beads = 2.0 g/0.2 L, Temp. = 20 °C, pH = 5).

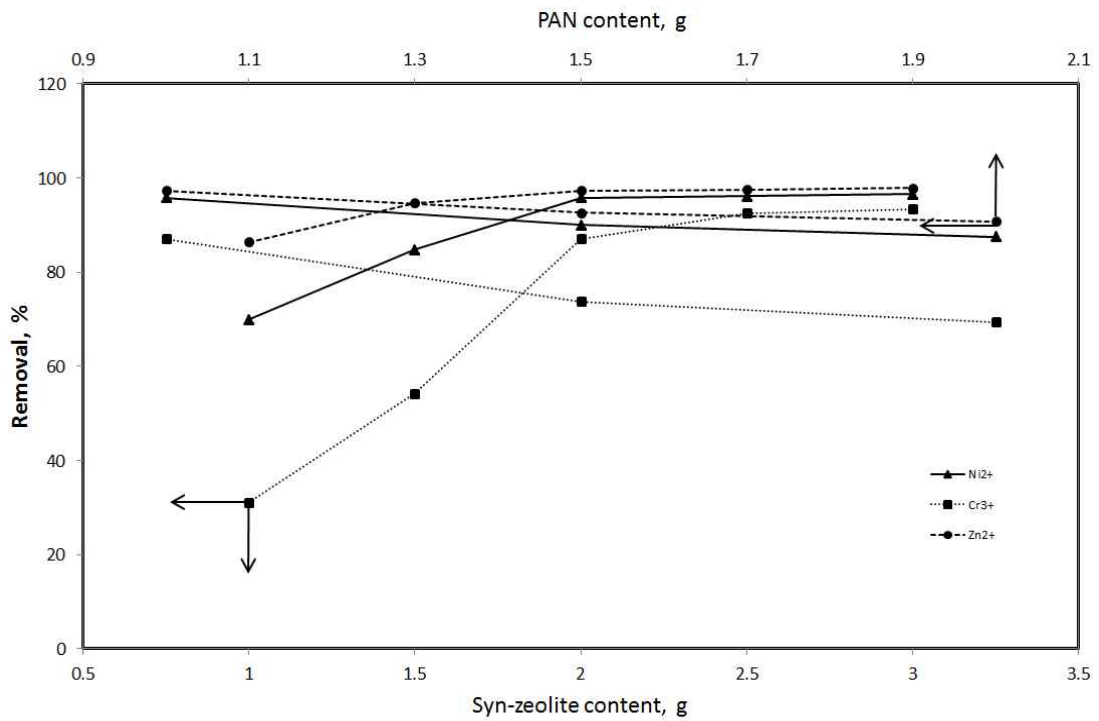


Fig. 10. Effects of PAN and syn-zeolite contents for the removal of heavy metal ions (Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cr^{3+}) by PAN-syn-zeolite beads (heavy metal conc. = 50 mg/L, PAN-syn-zeolite beads = 2.0 g/0.2 L, Temp. = 20 °C).

4.3. 중금속 이온 흡착에 미치는 반응 인자의 영향

4.3.1. 접촉 시간의 영향

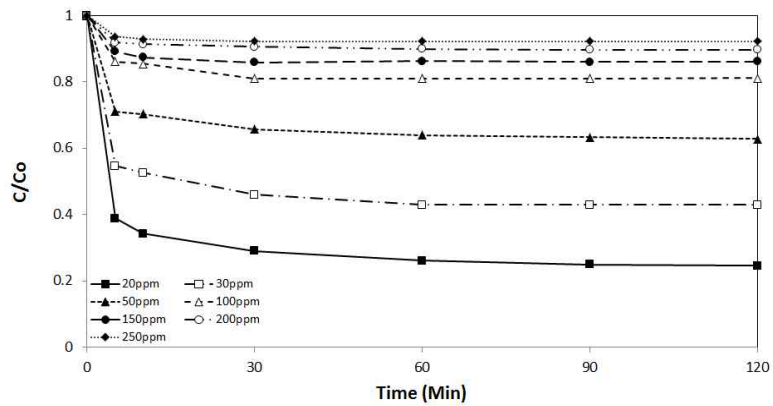
본 연구에 사용된 분말의 합성 제올라이트 및 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 중금속 이온(Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+}) 용액의 접촉시간에 따른 중금속 이온의 농도 변화를 알아보기 위하여 pH 5의 조건에서 분말의 합성 제올라이트의 경우 0.1 g, PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 경우 2 g을 사용하고 중금속 이온의 농도를 20~250 mg/L로 변화시켜 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 11 ~ Fig. 13에 나타내었다.

Fig. 11에 보듯이 분말 합성 제올라이트의 경우 Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+} 의 흡착은 농도에 관계없이 30분까지는 빠르게 감소하다가(최대 흡착량의 90%) 시간이 지날수록 서서히 감소하여 Ni^{2+} 및 Zn^{2+} 의 경우 60 min, Cr^{3+} 의 경우 90-120 min 이내에 평형에 도달하였다. 이러한 결과는 석탄재로부터 합성한 4A 제올라이트를 이용한 수 중 Ni^{2+} 및 Zn^{2+} 의 흡착에서 pH 4 용액의 경우 흡착 평형이 60분 이내에 도달하고, Cr^{3+} 의 경우는 Ni^{2+} 및 Zn^{2+} 의 흡착보다는 다소 많은 시간이 소요된다는 결과와³⁴⁾ 유사하였다. 또한 제주 스코리아로부터 합성한 Na-P1, sodalite, anacime, nepheline hydrate, cancrinite 등의 합성 제올라이트에 의한 중금속 이온의 흡착 평형은 대부분 60 min 이내에 도달하였다는 결과³³⁾와 일치하였다. 그러나 Cr^{3+} 의 흡착에 대해서는 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.

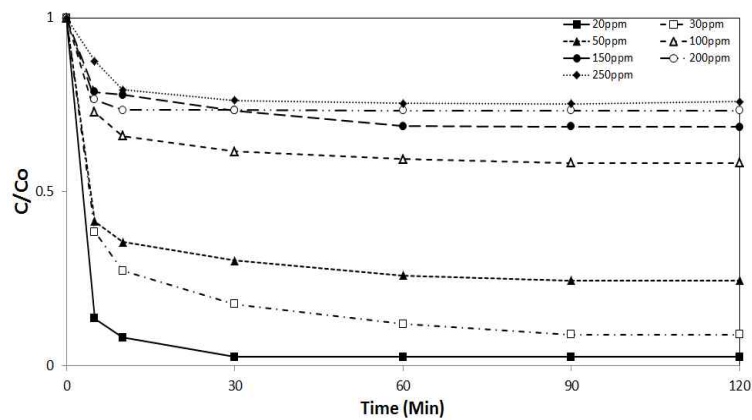
Fig. 12 및 Fig. 13은 각각 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드에 의한 결과를 나타낸 것으로, 중금속 이온 농도에 따라 6-12시간까지는 빠르게 감소하다가 이후 서서히 감소하여 48시간 이후에는 모든 농도에서 평형에 도달하였다. 이러한 현상은 흡착 초기 단계에서는 비드에 비어 있는 활성점이 많아 쉽게 흡착이 되지만 시간이 경과함에 따라 액체상과 고체상 사이의 물질전달 구동력이 감소하기 되고, 중금속 이온들이 기공 내로 확산되어 저항은 커지게 되기

때문이다.⁷⁵⁾

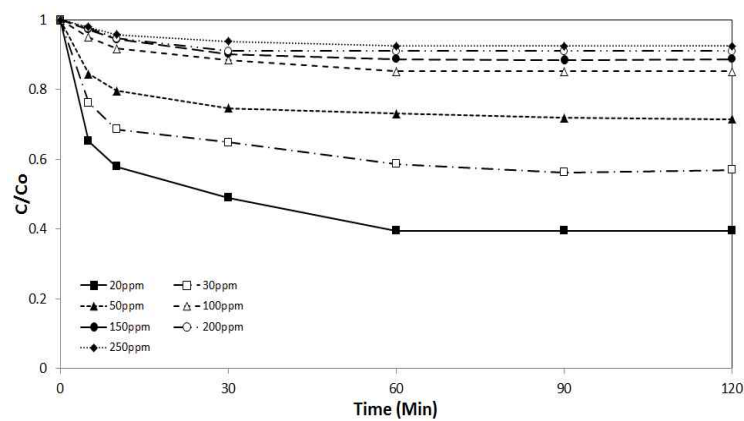
PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드에 의한 중금속 이온의 흡착은 분말 형태의 합성 제올라이트보다 흡착 평형에 많은 시간이 소요되었는데, 이는 고분자 PS 및 PAN으로 고정화된 비드의 세공사이로 중금속 이온 용액이 확산해 들어가 비드 내부에 고정화된 합성 제올라이트의 이온 교환부위에서 흡착이 일어나기 때문이다.^{22,24)}



(a) Ni²⁺

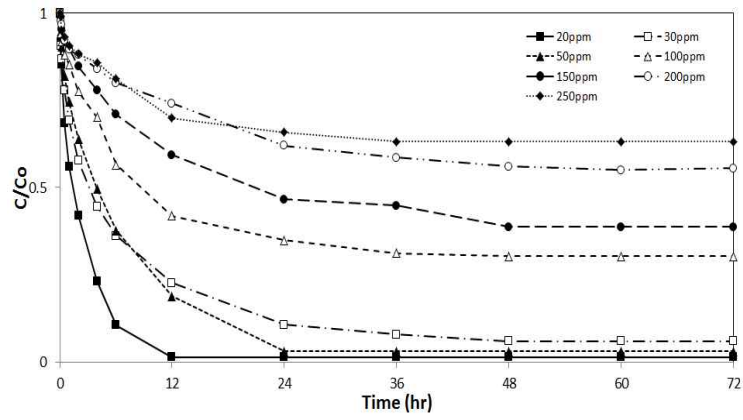


(b) Zn²⁺

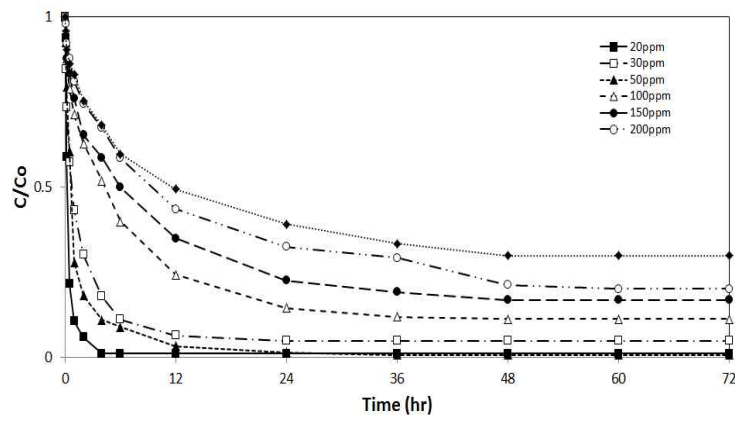


(c) Cr³⁺

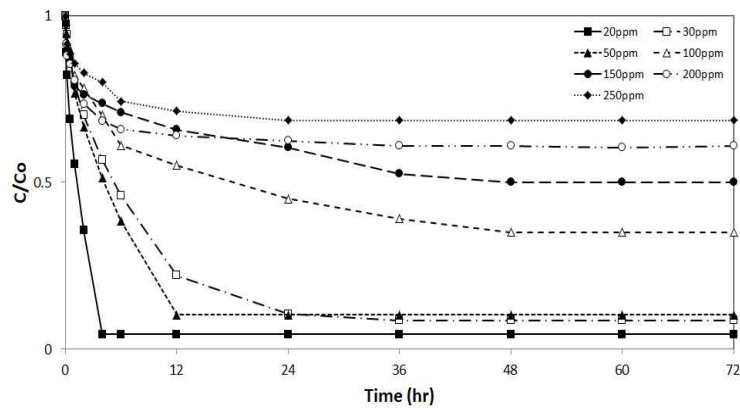
Fig. 11. Effect of contact time and initial heavy metal concentration of (a) Ni²⁺, (b) Zn²⁺ and (c) Cr³⁺ adsorption by syn-zeolite (syn-zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C).



(a) Ni^{2+}

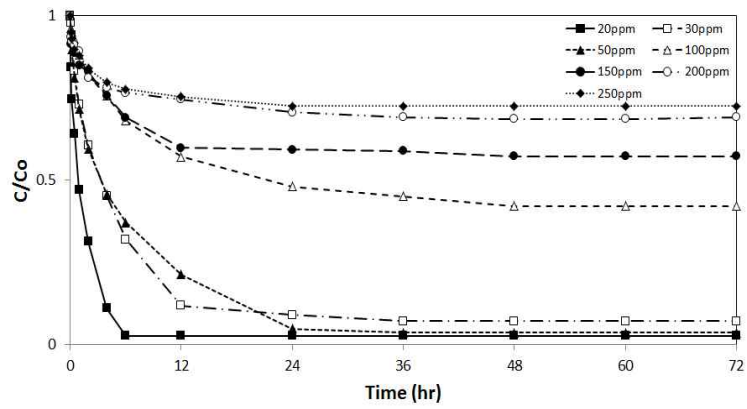


(b) Zn^{2+}

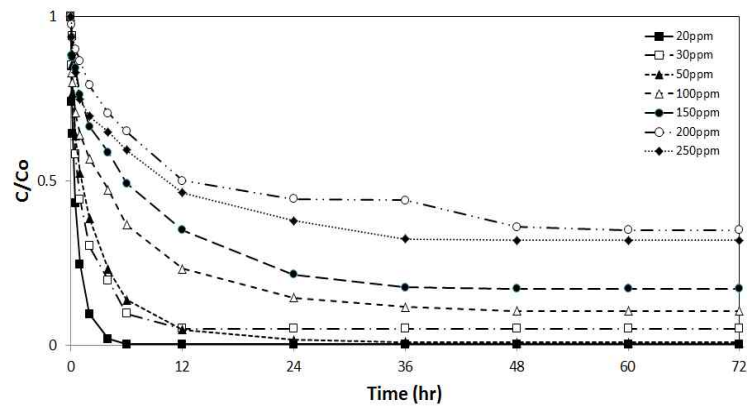


(c) Cr^{3+}

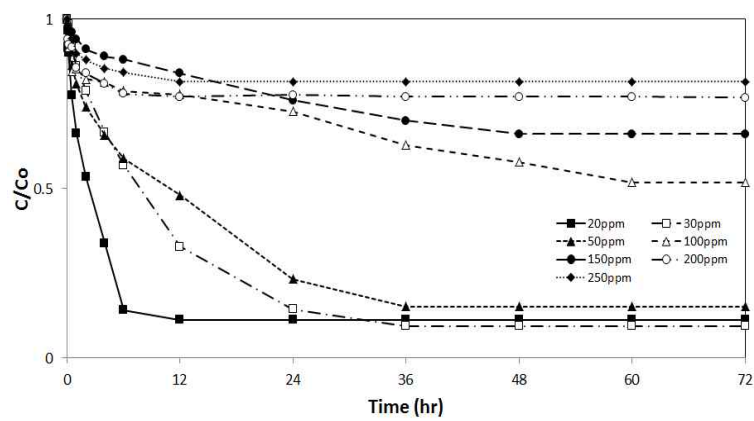
Fig. 12. Effect of contact time and initial heavy metal concentration of Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} adsorption by PS-syn-zeolite beads (PS-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, , pH = 5, Temp. = 20 °C).



(a) Ni^{2+}



(b) Zn^{2+}



(c) Cr^{3+}

Fig. 13. Effect of contact time and initial heavy metal concentration of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} adsorption by PAN-syn-zeolite beads (PAN-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C).

4.3.2. pH의 영향

용액 중의 pH는 흡착 공정에서 매우 중요한 인자이고, 중금속 이온의 제거는 일반적으로 pH가 증가할수록 증가한다.^{76,77)} 용액 중의 pH는 흡착질 및 흡착제의 이온화 정도, 화학적으로는 중금속 이온의 화학종에 영향을 미친다.^{34,78)} 예를 들면, 중금속 이온은 OH⁻ 같은 무기 배위자와 착제를 형성하는 정도는 pH, 이온조성, 중금속 이온의 종류에 따라 변하며, 중금속 이온의 정확한 화학종은 제올라이트의 제거 효율에 크게 영향을 미치며, 제올라이트에 의한 중금속 이온의 선택성은 특정한 pH에서 주로 존재하는 중금속 이온의 특성에 의해 영향을 받는다.⁷⁹⁾ 제올라이트는 pH에 영향을 받기도 하지만 용액 pH에 특히 회분식 반응기에서 영향을 미칠 수 있다.⁸⁰⁾ 제올라이트는 비교적 높은 내부 pH를 가지고 있고, 제올라이트 표면은 외부 용액 pH와 동일하지 않은 주위의 pH에 의해 받으며, 제올라이트 channel 내 및 표면에서 침전이 일어날 수 있다.³⁴⁾

용액 중 중금속 이온을 제거할 때, 금속 수산화물이 형성되는 것과 중금속 이온 제거와는 엄밀히 서로 다른 메카니즘으로 분류할 수 있다. 본 실험에 사용된 중금속 이온은 pH 7 이상에서는 수용액중의 OH⁻ 이온과 중금속 이온과의 곱이 각 중금속 이온 수산화물의 용해적(K_{sp})를 초과하게 되어 수산화 침전물을 형성하여 순수한 중금속 이온 제거 반응을 어렵게 한다.

본 연구에서 합성한 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 중금속 이온 흡착에 미치는 pH의 영향을 검토하기 위하여 각 중금속 이온 용액(Ni²⁺, Zn²⁺, 및 Cr³⁺) 50 mg/L에 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드 각각 2 g을 넣은 후 초기 pH를 3-6으로 달리하여 제거율을 검토한 결과를 Fig. 14 및 Fig. 15에 나타내었다. 그림에서 보듯이 PS-syn-zeolite 비드의 경우 pH가 5 이하에서는 pH가 증가함에 따라 중금속 이온의 제거율은 증가하였고, pH 5-6의 범위에서는 거의 일정한 95% 이상의 제거율을 보였으며, PAN-syn-zeolite 비드의 경우, pH가 4 이하에서는 pH가 증가함에 따라 중금속 이온의 제거율은 증가하였고, pH 4-6의 범위에서는 Ni²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺ 의 경우 94%, 97%, 82%의 일정한 제거율을 보였다. 이러한 결과는 낮은 pH에서는 높은 농도로 존재하는 H₃O⁺이 제올라이트 내의 이온교환 부위와 경쟁적으로 작용하고,⁸¹⁾ 또한 제올라이트 표면

의 Si-OH 및 Al-OH기가 pH가 증가함에 따라 해리되어 음이온을 형성하여 중금속 이온 제거에 기여하기 때문이다.⁸²⁾

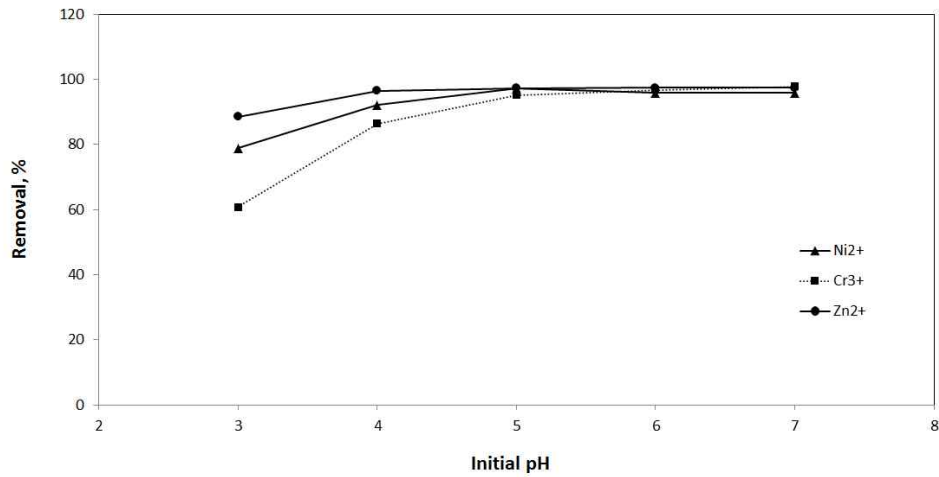


Fig. 14. Effect of initial pH for the removal of Ni, Zn, and Cr³⁺ ions by PS-syn-zeolite beads (PS-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, initial heavy metal concentration = 50 mg/L, Temp. = 20 °C).

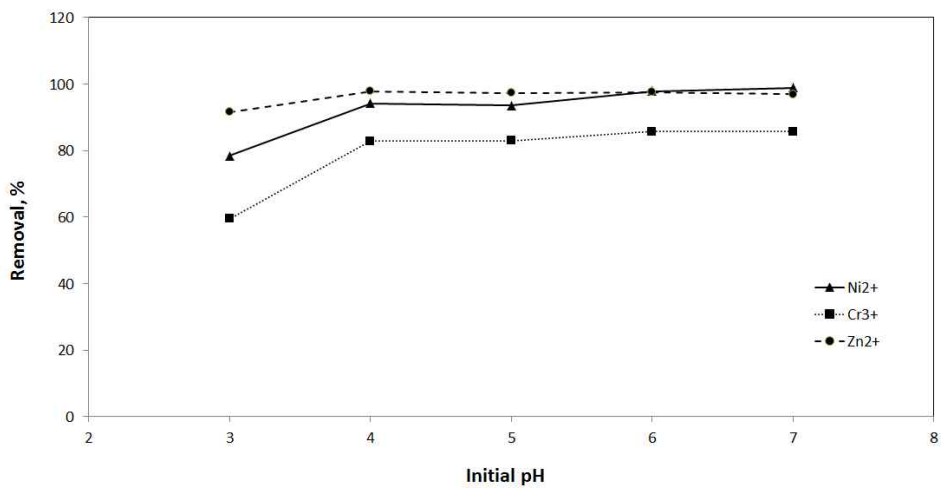


Fig. 15. Effect of initial pH for the removal of Ni, Zn, and Cr³⁺ ions by PAN-syn-zeolite beads (PAN-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, initial heavy metal concentration = 50 mg/L, Temp. = 20 °C).

4.3.3. 공존이온의 영향

실제 지표수 및 산업 폐수 중에는 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등과 같은 양이온이 존재하므로 이들 이온이 공존하는 경우 흡착제에 의한 대상 중금속 이온의 흡착 능력에는 부정적인 영향을 보이는 것이 보고되고 있다.⁸³⁾ 본 연구에서는 이들 이온이 공존하는 경우에 PS-syn-zeolite 및 PAN-syn-zeolite 비드에 의한 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 흡착특성을 살펴보았다. 흡착 실험은 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 농도가 1 mM 용액에 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 농도가 각각 1 mM 공존하는 다성분 혼합 용액에 대해 수행하였다. 실험결과로부터 구한 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 제거율을 Fig. 16에 분배계수(K_d , L/g)를 각각 Fig. 17 및 Table 2에 나타내었다. 평형상태에서 수중의 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 농도와 흡착제에 흡착된 농도간의 비를 나타내는 분배계수(K_d)는 식 (7)과 같이 표현된다.^{24,55)}

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e \times m} = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

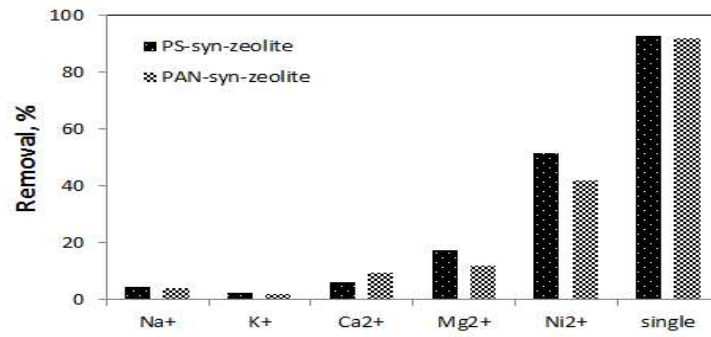
여기서 분배계수 K_d 는 금속 이온의 이동성 지표로써 용액에 존재하는 금속 이온 사이의 상호작용을 나타내는 것으로, K_d 값이 클수록 수중의 다른 이온보다 더 많이 흡착되어 선택성이 높다는 것을 의미한다.²⁴⁾ 그림에서 보듯이, Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온이 단독으로 존재하였을 경우에는 PS-syn-zeolite 비드의 경우 제거율은 각각 92.8%, 95.7%, 89.5% 이었으나, 상기 다성분 이온이 공존시 제거율은 각각 51.6%, 62.0%, 48.7%로 감소하였으며, PAN-syn-zeolite 비드를 이용한 경우 단독으로 존재하였을 경우에는 제거율은 각각 92.3%, 94.4%, 88.4% 이었으나, 상기 다성분 이온이 공존시 42.1%, 60.8%, 46.0%로 감소하였다.

Ni^{2+} 에 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 이 공존하는 경우에 PS-syn-zeolite 비드의 경우, K_d 값은 $\text{Ni}^{2+}(0.107 \text{ L/g}) > \text{Mg}^{2+}(0.021 \text{ L/g}) > \text{Ca}^{2+}(0.007 \text{ L/g}) > \text{Na}^+(0.005 \text{ L/g}) > \text{K}^+(0.003 \text{ L/g})$, PAN-syn-zeolite 비드의 경우 K_d 값은 $\text{Ni}^{2+}(0.073 \text{ L/g}) > \text{Mg}^{2+}(0.013 \text{ L/g}) > \text{Ca}^{2+}(0.010 \text{ L/g}) > \text{Na}^+(0.004 \text{ L/g}) > \text{K}^+(0.002 \text{ L/g})$ 순으로 높은 값을 보였으며, K_d 값이 클수록 제거율도 높았다.

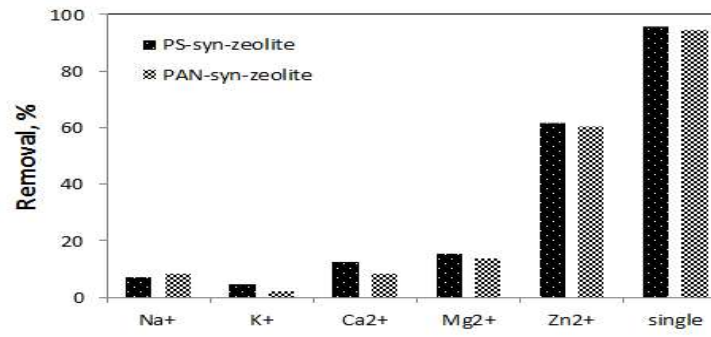
Zn²⁺에 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺이 공존하는 경우에 PS-syn-zeolite 비드의 경우, K_d 값은 Zn²⁺(0.163 L/g) > Mg²⁺(0.019 L/g) > Ca²⁺(0.015 L/g) > Na⁺(0.008 L/g) > K⁺(0.005 L/g), PAN-syn-zeolite 비드의 경우 K_d 값은 Zn²⁺(0.155 L/g) > Mg²⁺(0.017 L/g) > Ca²⁺(0.010 L/g) > Na⁺(0.010 L/g) > K⁺(0.003 L/g) 순으로 높은 값을 보였으며, 역시 K_d 값이 클수록 제거율도 높았다.

Cr³⁺에 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺이 공존하는 경우에 PS-syn-zeolite 비드의 경우, K_d 값은 Cr³⁺(0.095 L/g) > Ca²⁺(0.024 L/g) > Mg²⁺(0.007 L/g) > Na⁺(0.006 L/g) > K⁺(0.002 L/g), PAN-syn-zeolite 비드의 경우 K_d 값은 Cr³⁺(0.073 L/g) > Ca²⁺(0.013 L/g) > Mg²⁺(0.012 L/g) > Na⁺(0.005 L/g) > K⁺(0.002 L/g) 순으로 높은 값을 보였으며, K_d 값이 클수록 제거율도 높았다.

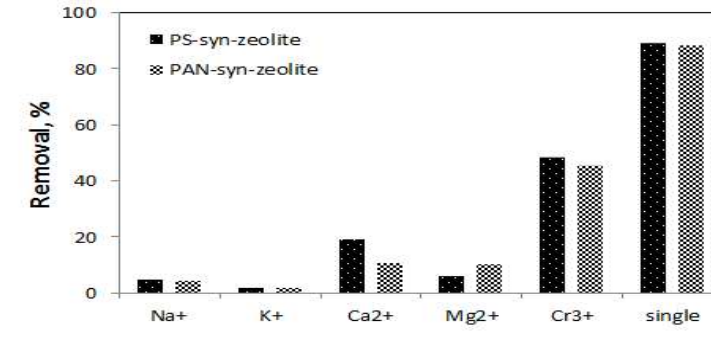
Ni²⁺ 이온의 K_d 값은 상기 다성분 이온이 공존할 때 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 경우, 0.107 L/g, 0.073 L/g으로 단독으로 존재하였을 경우의 1.282 L/g, 1.192 L/g 보다 감소하였고, Zn²⁺ 이온의 K_d 값은 다성분 이온이 공존할 때 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 경우, 0.163 L/g, 0.155 L/g으로 단독으로 존재하였을 경우의 2.233 L/g, 1.769 L/g 보다 감소하였고, Cr³⁺이온의 K_d 값은 다성분 이온이 공존할 때 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 경우, 0.095 L/g, 0.085 L/g으로 단독으로 존재하였을 경우의 0.856 L/g, 0.766 L/g 보다 감소하였다. 그러나 타 이온의 경우보다 Ni²⁺ 이온은 5.1배 이상, Zn²⁺ 이온의 경우 8.6배 이상, Cr³⁺이온의 경우 4.0배 이상 높은 K_d 값을 보여 타 이온이 공존하는 경우에도 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드에 의한 Ni²⁺, Zn²⁺ 및 Cr³⁺ 이온의 제거는 선택성이 있는 것으로 사료된다.



(a) Ni²⁺

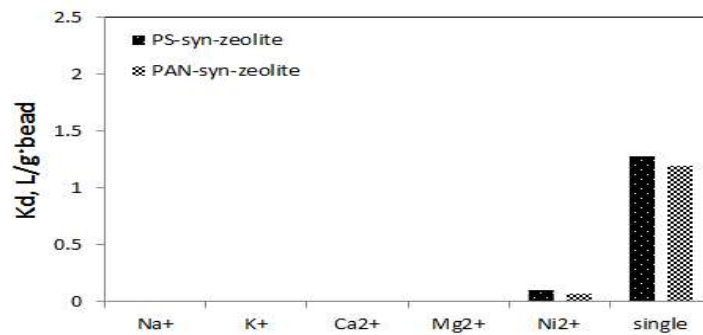


(b) Zn²⁺

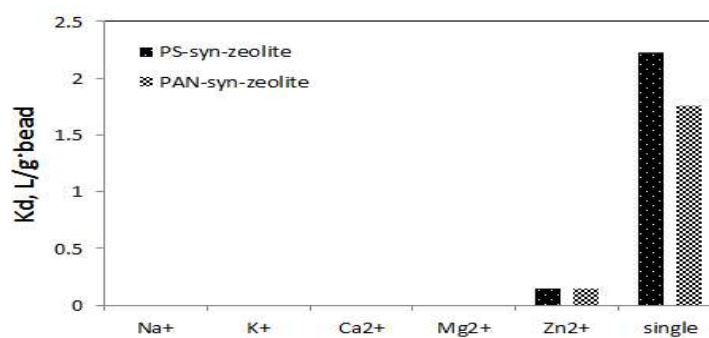


(c) Cr³⁺

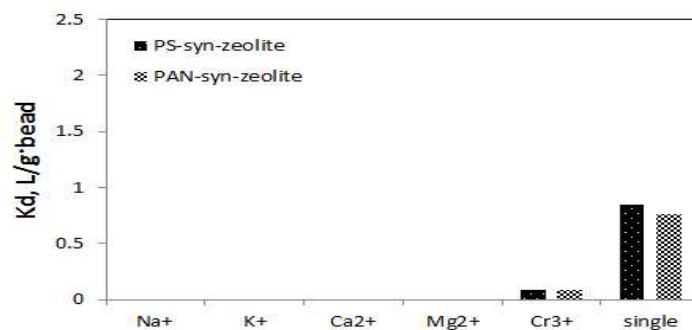
Fig. 16. Comparison of (a) Ni²⁺, (b) Zn²⁺, and (c) Cr³⁺ removal by PS-syn-zeolite and PAN-syn-zeolite beads under coexisting ions (PS-syn-zeolite and PAN-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20°C).



(a) Ni²⁺



(b) Zn²⁺



(c) Cr³⁺

Fig. 17. Comparison of distribution coefficients for (a) Ni²⁺, (b) Zn²⁺ and (c) Cr³⁺ adsorption by PS-syn-zeolite and PAN-syn-zeolite beads under coexisting ions (PS-syn-zeolite and PAN-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20°C).

Table 2. Comparison of distribution coefficients (K_d) for Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} adsorption by PS-syn-zeolite and PAN-syn-zeolite beads under coexisting ions (PS-syn-zeolite and PAN-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C).

Adsorbent	K_d (L/g·bead)																	
	Ni^{2+}						Zn^{2+}						Cr^{3+}					
	(single)	Mixed					(single)	Mixed					(single)	Mixed				
	Ni^{2+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}		Zn^{2+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}		Cr^{3+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
PS-syn-zeolite	1.282	0.107	0.005	0.003	0.007	0.021	2.233	0.163	0.008	0.005	0.015	0.019	0.856	0.095	0.006	0.002	0.024	0.007
PAN-syn-zeolite	1.192	0.073	0.004	0.002	0.01	0.013	1.769	0.155	0.01	0.003	0.01	0.017	0.766	0.085	0.005	0.002	0.013	0.012

4.4. 중금속 흡착 파라미터의 산출

4.4.1. 흡착 속도

흡착 공정을 설계하거나 해석하기 위해서는 흡착속도가 고려되어야 한다. 흡착제에 의한 흡착질의 흡착속도는 일반적으로 유사 1차 속도식 및 유사 2차 속도식으로 표현된다.

유사 1차 속도식 및 유사 2차 속도식은 각각 식(2) 및 식(4)로 표현된다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

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

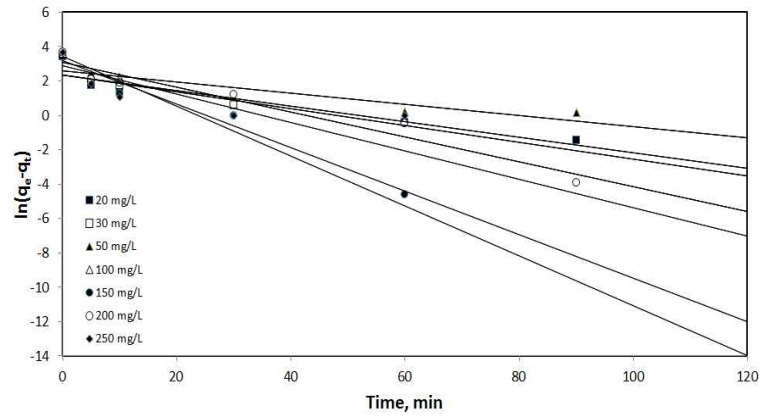
분말 합성 제올라이트와 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 중금속 이온(Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+}) 용액의 흡착 실험 결과를 유사 1차 속도식(식 2)과 유사 2차 속도식(식 4)에 적용하여 검토하였다.

Fig. 18과 19는 Fig. 11의 결과를, Fig. 20과 21는 Fig. 12의 결과를, Fig. 22와 23은 Fig. 13의 결과를, 식(2) 및 식(4)에 적용한 결과이며, 이 그래프의 절편과 기울기로부터 구한 파라미터 값들을 각각 Table 3, Table 4, Table 5에 나타내었다.

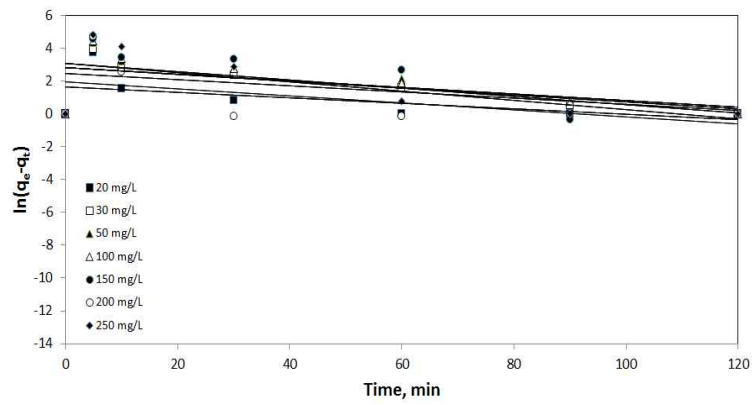
분말의 합성 제올라이트에 의한 흡착 실험 결과를 유사 1차 속도식 및 유사 2차 속도식에 적용하였을 때, Ni^{2+} 의 경우 결정계수(r^2)는 각각 0.6185~0.9690, 0.9995~0.9999, Zn^{2+} 의 경우 r^2 은 각각 0.2739~0.3966, 0.9985~1.0000, Cr^{3+} 의 경우 r^2 은 0.8433~0.9732, PS-syn-zeolite 비드에 의한 흡착 실험 결과를 유사 1차 속도식 및 유사 2차 속도식에 적용하였을 때, Ni^{2+} 의 경우 결정계수(r^2)는 각각 0.9659~0.9918, 0.9844~0.9997, Zn^{2+} 의 경우 r^2 은 각각 0.4930~0.9178, 0.9936~0.9999, Cr^{3+} 의 경우 r^2 은 각각 0.2404~0.9021, 0.9930~0.9997, PAN-syn-zeolite 비드에 의한 흡착 실험 결과를 유사 1차 속도식 및 유사 2차 속도식에 적용하였을 때, Ni^{2+} 의 경우 r^2 은 각각 0.8393~0.9919, 0.9961~0.9998, Zn^{2+} 의 경우 r^2 은 각각 0.6655~0.9671, 0.9954~1.0000, Cr^{3+} 의 경우 r^2 은 각각 0.5299~0.9336, 0.9385~0.9998 으로 분말 합성 제올라이트와 PS-syn-zeolite 비드 및

PAN-syn-zeolite 비드의 중금속 이온(Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+}) 용액의 흡착 결과는 모두 유사 2차 속도식에 잘 만족하였다.

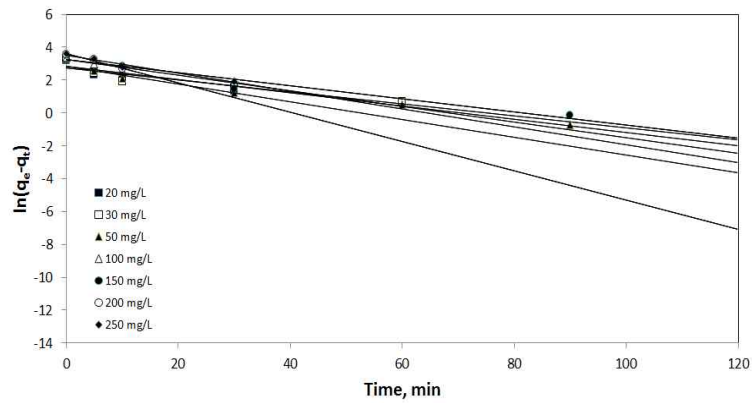
이러한 결과를 석탄재로부터 합성한 4A 제올라이트에 의한 결과와 비교하면,³⁴⁾ Ni^{2+} 의 흡착을 제외한 Zn^{2+} , 및 Cr^{3+} 의 흡착 결과와는 일치하고 있으며, 숄폰산기로 sol-gel 공정에 의해 합성한 혼성의 실리카 흡착제에 의한 Cr^{3+} 의 흡착도 유사 2차 속도식에 잘 만족한다는 결과⁶⁴⁾와 일치하고 있다. 제올라이트에 의한 중금속 이온의 이온교환 속도는 액층 경막확산(film diffusion)과 입자내 세공 확산(particle diffusion) 및 화학적 이온교환 반응(chemical ion exchange) 등 3단계에 의해 지배된다.^{22,60)} 실험 데이터가 유사 2차 속도식에 부합된다면 이온교환 속도는 화학적 이온 교환 반응에 의해 지배된다고 보고되고 있어,⁶²⁾ 본 연구의 합성 제올라이트에 의한 중금속 이온의 흡착은 화학적 이온 교환 반응에 의해 지배된다고 보여진다.



(a) Ni^{2+}

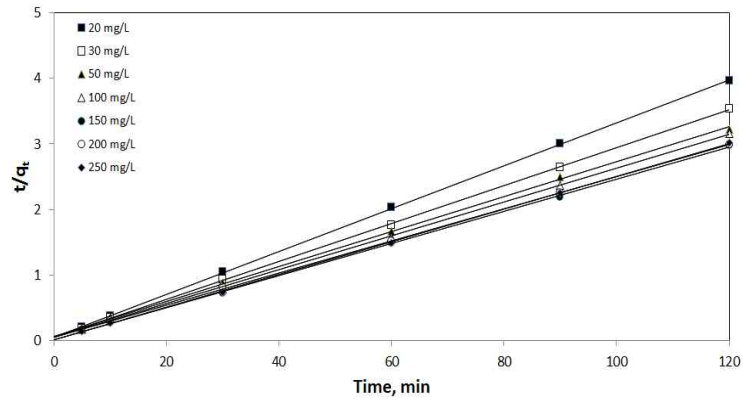


(b) Zn^{2+}

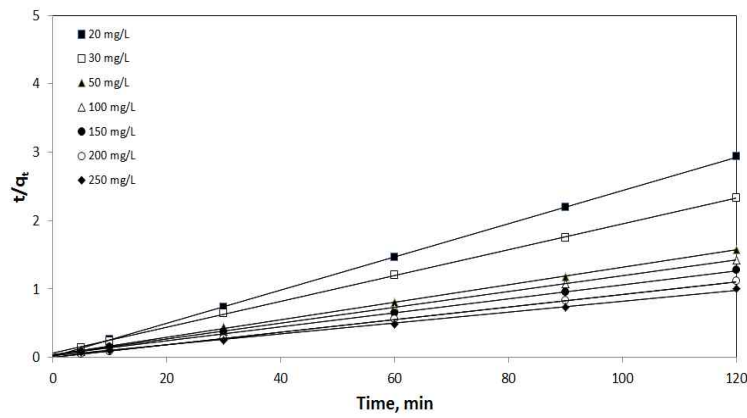


(c) Cr^{3+}

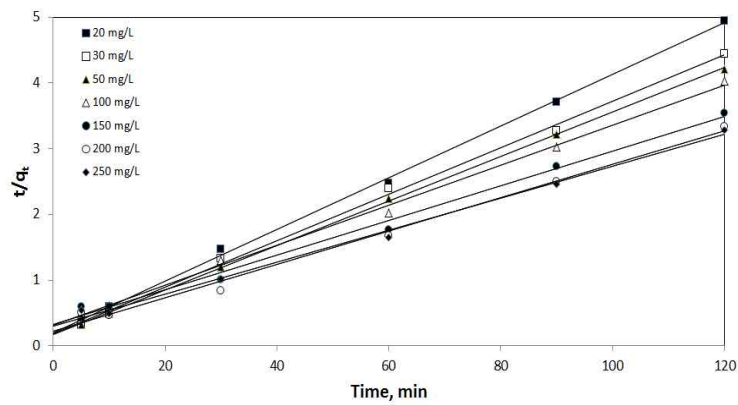
Fig. 18. Linear plots of the pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} by synthetic zeolite (synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH =5, Temp. = 20 °C).



(a) Ni^{2+}



(b) Zn^{2+}

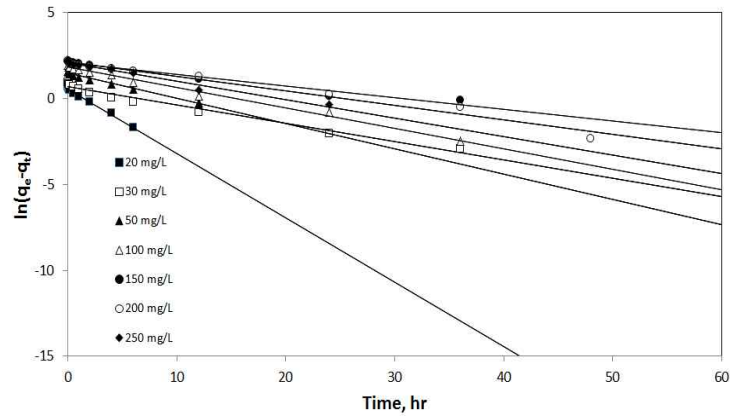


(c) Cr^{3+}

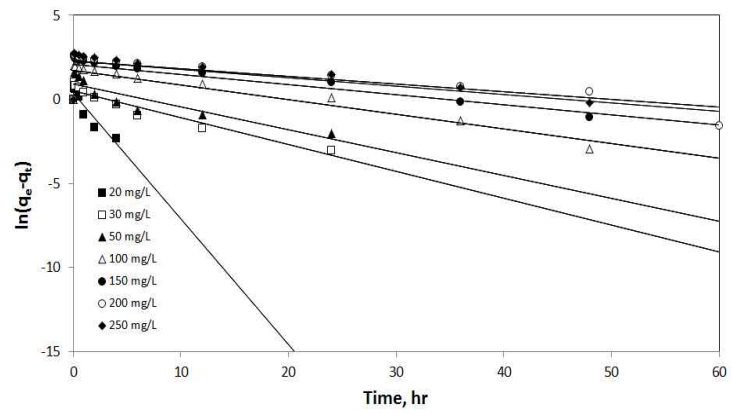
Fig. 19. Linear plots of the pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} by synthetic zeolite (synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C).

Table 3. Kinetic data calculated for the adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ by syn-zeolite

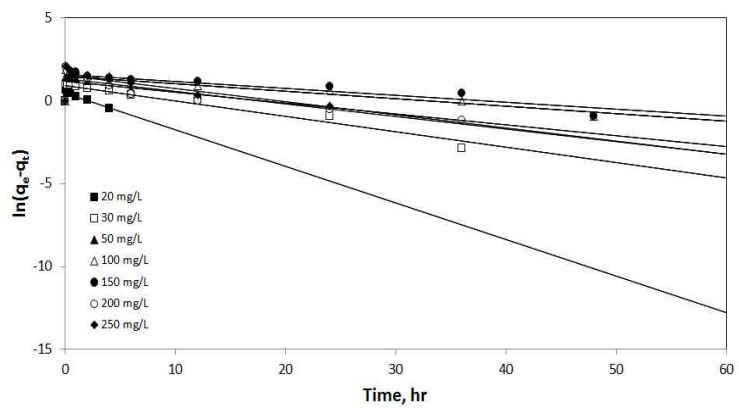
Ions	Co (mg/L)	qe(exp) (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			k ₁ (1/min)	q _e (mg/g)	r ²	k ₂ (g/mg·min)	q _e (mg/g)	r ²
Ni ²⁺	20	30.23	0.0450	10.273	0.8789	0.0188	30.581	0.9999
	30	33.98	0.0824	17.854	0.8109	0.0161	34.602	0.9999
	50	37.17	0.0326	13.419	0.7802	0.0107	37.594	0.9996
	100	37.90	0.1451	31.196	0.8224	0.0135	38.760	0.9995
	150	40.29	0.1266	23.746	0.9690	0.0311	40.816	0.9996
	200	40.02	0.0723	22.294	0.9471	0.0111	40.816	0.9998
	250	39.80	0.0491	10.503	0.6185	0.0549	40.161	0.9998
Zn ²⁺	20	40.87	0.0165	5.007	0.3075	0.0500	41.152	1.0000
	30	51.57	0.0188	11.585	0.3332	0.0060	52.910	0.9998
	50	75.99	0.0201	16.458	0.3077	0.0038	78.125	0.9997
	100	83.78	0.0212	17.051	0.3257	0.0040	86.207	0.9999
	150	94.00	0.0253	21.568	0.3429	0.0024	98.039	0.9990
	200	107.97	0.0214	7.065	0.2739	0.0249	108.696	1.0000
	250	120.00	0.0282	21.181	0.3966	0.0029	125.000	0.9985
Cr ³⁺	20	24.26	0.0538	16.775	0.8433	0.0080	25.445	0.9989
	30	27.00	0.0365	15.319	0.8470	0.0068	28.249	0.9978
	50	28.50	0.0401	16.794	0.9492	0.0067	29.586	0.9998
	100	29.74	0.0475	25.713	0.9495	0.0029	32.895	0.9973
	150	33.87	0.0399	25.953	0.9438	0.0021	38.023	0.9931
	200	35.95	0.0894	37.521	0.9732	0.0029	39.370	0.9914
	250	36.50	0.0548	33.754	0.9671	0.0020	41.152	0.9939



(a) Ni^{2+}

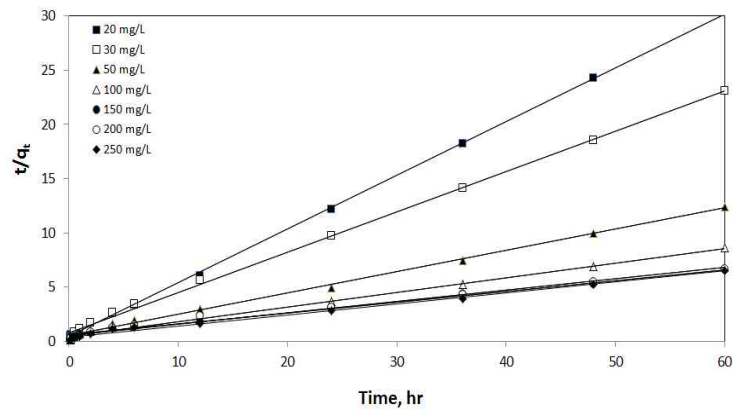


(b) Zn^{2+}

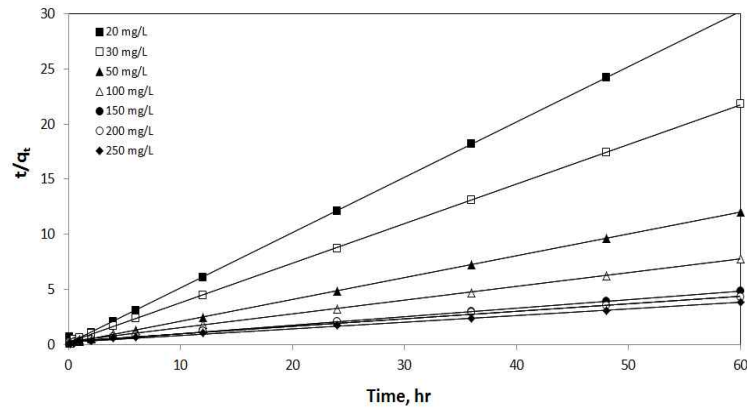


(c) Cr^{3+}

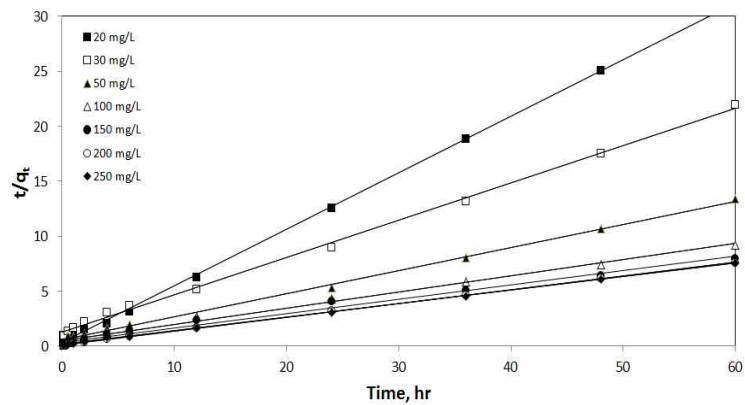
Fig. 20. Linear plots of the pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} by PS-syn-zeolite beads (PS-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C).



(a) Ni^{2+}



(b) Zn^{2+}

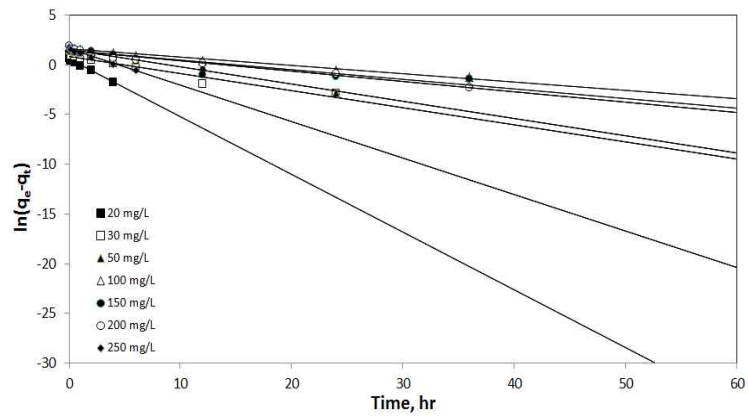


(c) Cr^{3+}

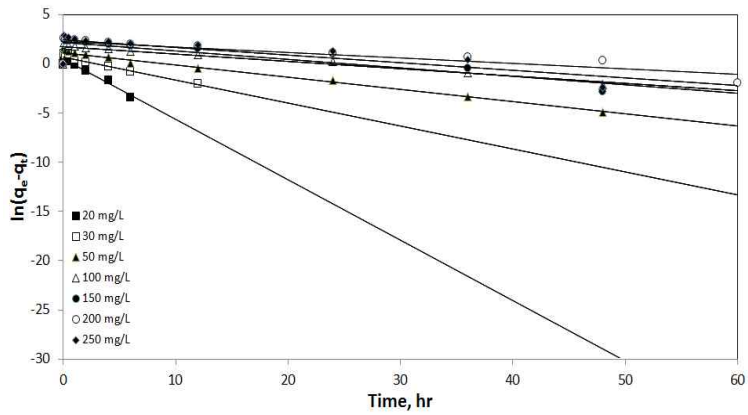
Fig. 21. Linear plots of the pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} by PS-syn-zeolite beads (PS-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C).

Table 4. Kinetic data calculated for the adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ by PS-syn-zeolite beads

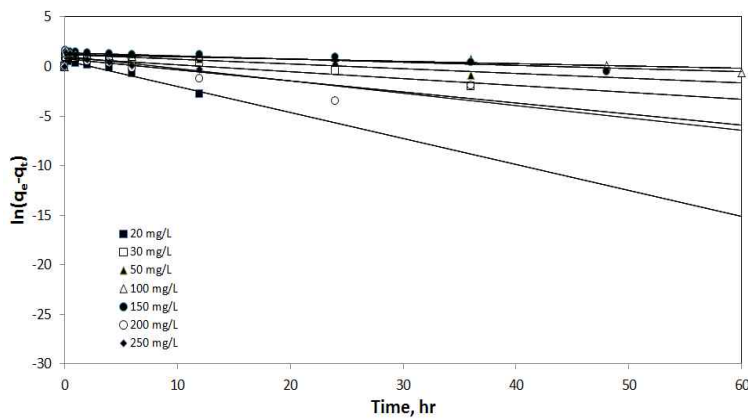
Ions	Co (mg/L)	qe(exp) (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			k ₁ (1/hr)	q _e (mg/g)	r ²	k ₂ (g/mg·hr)	q _e (mg/g)	r ²
Ni ²⁺	20	1.9767	0.3751	1.7764	0.9907	0.5054	2.0206	0.9997
	30	2.5946	0.1063	1.9737	0.9793	0.1722	2.6940	0.9987
	50	4.8330	0.1470	4.3579	0.9893	0.0716	5.1073	0.9979
	100	6.9827	0.1185	6.1564	0.9918	0.0412	7.4074	0.9959
	150	9.1536	0.0679	8.0398	0.9659	0.0175	9.9502	0.9923
	200	8.9000	0.0840	8.3863	0.9803	0.0202	9.5785	0.9844
	250	9.2000	0.1078	8.1743	0.9781	0.0275	9.8328	0.9924
Zn ²⁺	20	1.9804	0.7478	1.4019	0.8691	1.9992	1.9924	0.9997
	30	2.7534	0.1596	1.6426	0.9178	5.1414	2.7863	0.9999
	50	4.9809	0.1362	2.4481	0.7550	0.3285	5.0454	0.9999
	100	7.7073	0.0872	5.5506	0.8531	0.0560	8.0257	0.9985
	150	12.3711	0.0606	8.0736	0.6729	0.0278	12.9366	0.9972
	200	13.9972	0.0498	9.7845	0.6447	0.0155	14.6843	0.9936
	250	15.8133	0.0463	10.0352	0.4990	0.0174	16.5837	0.9949
Cr ³⁺	20	1.9137	0.2206	1.5647	0.6916	0.8352	1.9414	0.9997
	30	2.7371	0.0925	2.4390	0.9021	0.0928	2.9455	0.998
	50	4.4809	0.0660	3.2930	0.2404	0.0284	4.7461	0.9972
	100	6.5000	0.0453	4.4678	0.6848	0.0447	6.7659	0.993
	150	7.5030	0.0418	4.7545	0.5972	0.0443	7.7101	0.9902
	200	7.8000	0.0762	3.7852	0.7125	0.1388	7.9681	0.9997
	250	7.9080	0.0795	4.5672	0.5272	0.0980	8.1103	0.9993



(a) Ni^{2+}

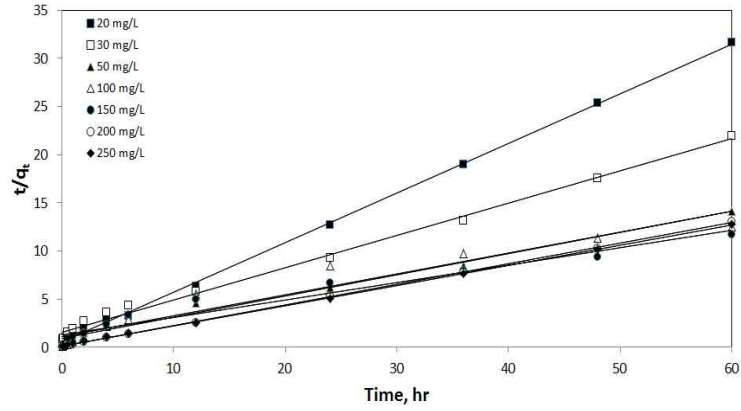


(b) Zn^{2+}

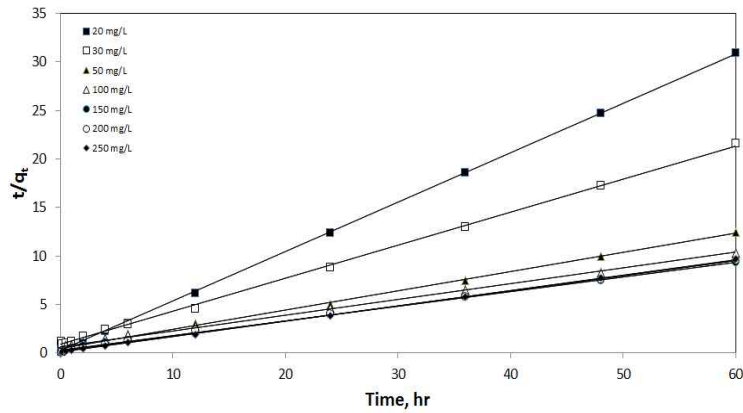


(c) Cr^{3+}

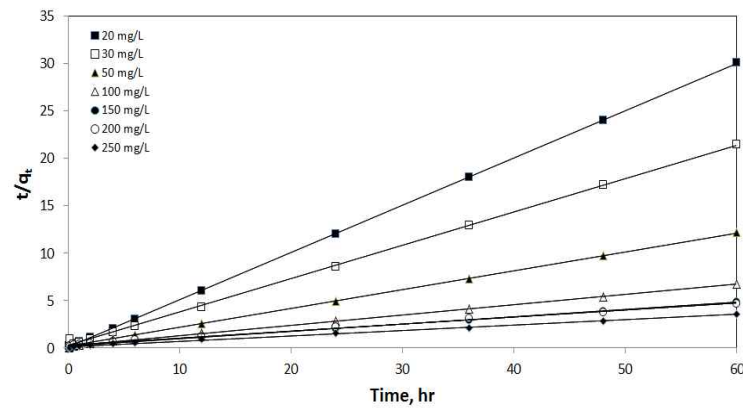
Fig. 22. Linear plots of the pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} by PAN-syn-zeolite beads (PAN-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, pH =5, Temp. = 20 °C).



(a) Ni^{2+}



(b) Zn^{2+}



(c) Cr^{3+}

Fig. 23. Linear plots of the pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} by PAN-syn-zeolite beads (PAN-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, pH =5, Temp. = 20 °C).

Table 5. Kinetic data calculated for the adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ by PAN-syn-zeolite beads

Ions	Co (mg/L)	qe(exp) (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
			k ₁ (1/hr)	q _e (mg/g)	r ²	k ₂ (g/mg·hr)	q _e (mg/g)	r ²
Ni ²⁺	20	1.9420	0.5800	1.706	0.9919	0.9900	1.965	0.9998
	30	2.8000	0.1724	2.342	0.9509	0.1323	2.935	0.9991
	50	4.8244	0.1720	4.495	0.9825	0.0790	5.066	0.9985
	100	5.8000	0.0829	4.933	0.9820	0.0402	6.173	0.9961
	150	6.4459	0.0963	4.230	0.8393	0.0818	6.631	0.9982
	200	6.2000	0.1045	4.229	0.9616	0.0990	6.443	0.9986
	250	6.2000	0.3665	4.893	0.9800	0.2496	6.289	0.9997
Zn ²⁺	20	1.9991	0.6130	1.603	0.9671	2.4521	2.008	1.0000
	30	2.7959	0.2337	2.011	0.8932	0.4337	2.848	0.9992
	50	4.9415	0.1247	3.073	0.9607	0.2253	5.030	0.9998
	100	8.8900	0.0737	5.500	0.8164	0.0642	9.141	0.9985
	150	12.4642	0.0859	8.976	0.7513	0.0289	13.055	0.9967
	200	13.0000	0.0542	9.138	0.6844	0.0186	13.605	0.9954
	250	16.9640	0.0774	11.229	0.6655	0.0231	17.637	0.9966
Cr ³⁺	20	1.8933	0.2613	1.799	0.9336	0.4400	1.944	0.9994
	30	2.7300	0.0688	2.393	0.8513	0.0715	2.982	0.9946
	50	4.2347	0.0474	3.280	0.6185	0.0490	4.564	0.9879
	100	4.8000	0.0235	3.350	0.5836	0.0433	4.600	0.9385
	150	5.1100	0.0312	3.934	0.5391	0.0264	5.485	0.9539
	200	4.6500	0.1118	2.214	0.7237	0.3738	4.675	0.9997
	250	4.7000	0.1249	2.901	0.5299	0.2492	4.787	0.9998

4.4.2. 흡착 등온식

흡착 공정을 설계하거나 해석하기 위해서는 흡착 평형에 관한 연구가 필요하다. 본 연구에서 사용된 분말 합성 제올라이트, PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드에 의한 중금속 이온(Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+}) 용액의 흡착 평형 실험을 수행하였다(Fig. 11 ~ Fig. 13). 흡착 평형 결과는 일반적으로 Langmuir 모델식 및 Freundlich 모델식 2가지 모델을 사용하여 흡착 평형 결과를 설명하고 있으나 제올라이트는 일반적으로 channel 내부의 양이온과 용액 중의 양이온의 교환을 통한 흡착 반응으로 제거되며, 균일한 흡착 표면을 갖고 있으며, 단분자층의 흡착으로 설명되는 Langmuir 모델식으로 해석할 수 있다.³⁴⁾ 또한 제올라이트를 PAN으로 고정화한 복합체에 대해서도 Langmuir 모델식으로 해석할 수 있으며,²²⁾ 중금속 추출제인 cyanex 272를 PS로 고정화한 비드에 의한 중금속 이온 흡착에 대해서도 역시 Langmuir 모델식이 가장 적합하다고 해석하였다.²⁸⁾

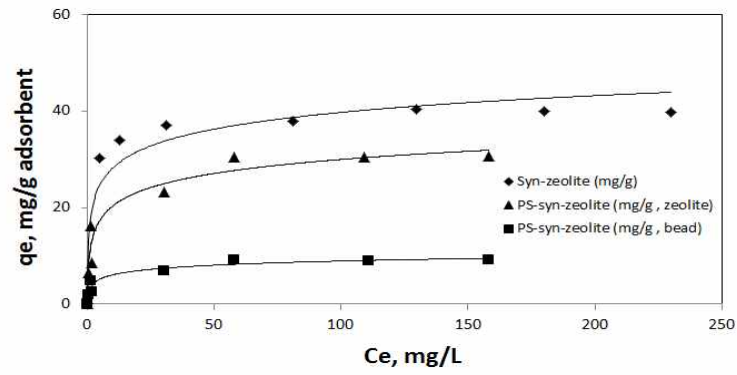
Langmuir 모델식은 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (8)$$

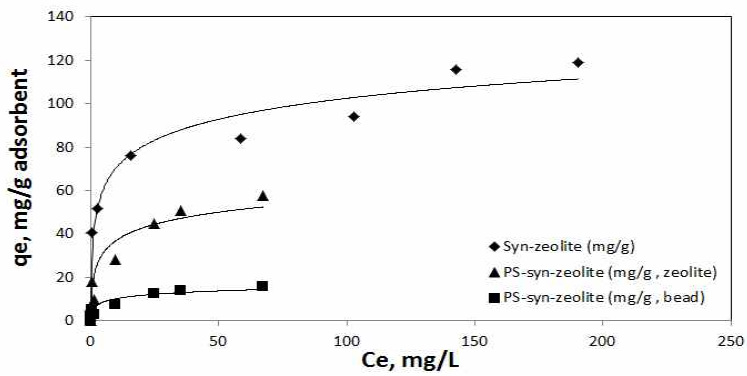
여기서 q_{\max} 는 최대 흡착량을 나타내며, b 는 Langmuir 상수이다(L/mg).

본 연구에서 사용된 분말 합성 제올라이트, PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드에 의한 중금속 이온(Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+}) 용액의 흡착 평형 실험 결과를 식(8)에 적용하였고, 분말 합성 제올라이트의 흡착량, PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 g 당 흡착량(mg/g bead), PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드내 제올라이트의 g 당 흡착량(mg/g zeolite)으로 계산하여 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드에 의한 중금속 이온의 흡착량을 분말의 합성 제올라이트와 비교한 결과를 각각 Fig. 24 및 25에, 구한 흡착 파라미터를 Table 6에 나타내었다. 그림 및 표에 보듯이 흡착제의 종류에 관계없이 Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+} 의 흡착은 Langmuir 식에 적합함을 알 수 있었으며, PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 q_{\max}

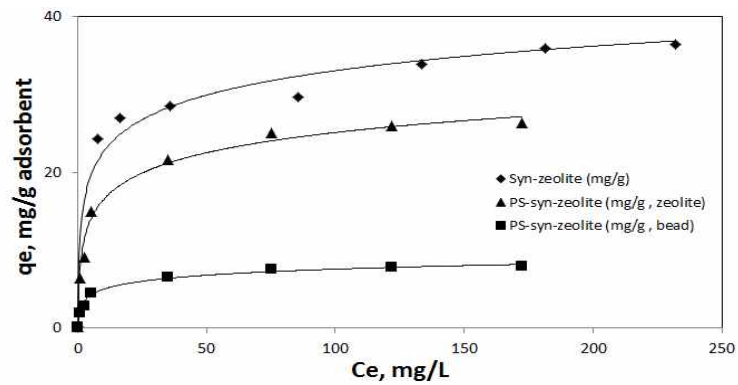
는 Ni^{2+} 의 경우 각각 31.35 mg/g zeolite(9.32 mg/g bead), 33.0 mg/g zeolite(6.27 mg/g bead), Zn^{2+} 의 경우 각각 60.24 mg/g zeolite(16.53 mg/g bead), 81.3 mg/g zeolite(15.77 mg/g bead), Cr^{3+} 의 경우 각각 27.02 mg/g zeolite(8.1 mg/g bead), 27.25 mg/g zeolite(4.76 mg/g bead) 이었으며, 분말의 합성 제올라이트는 Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+} 에 대해 각각 40.32 mg/g, 119.05 mg/g, 37.45 mg/g 으로 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 경우 분말의 합성 제올라이트 보다 Ni^{2+} 의 경우 각각 78%, 82%, Zn^{2+} 의 경우 51%, 68%, Cr^{3+} 의 경우 72%, 73%으로 분말의 활성탄을 PS 및 PAN에 고정하여도 대부분의 경우 약 70% 이상의 활성점이 유지되는 것으로 판단된다. 또한 본 연구의 결과에서 보듯이 비드의 합성 조건에는 다소 차이가 있지만 제올라이트의 g당 흡착량으로 환산하였을 때 PAN-syn-zeolite 비드가 PS-syn-zeolite 비드 보다 중금속 흡착능이 약간 우세한 것으로 사료되며, 중금속 이온 사이에서는 $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ 의 순으로 흡착능이 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 석탄재로부터 합성한 4A 제올라이트에 의한 중금속 이온 흡착능은 $\text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 의 순으로 감소하였다는 보고³⁴⁾와 차이를 보이고 있으나 석탄재, 천연 클링커로부터 합성한 faujasite, Na-phillipsite 등의 제올라이트를 이용하여 산성광산배수로부터 중금속의 제거 연구를 수행한 결과 중금속의 선택성은 $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ 의 순으로 보고하였다는 결과,³⁹⁾ 메타카올린에 기인한 지오폴리머의 미세구조, 기계적 성질 및 중금속 흡착에 미치는 천연 제올라이트의 영향⁶⁸⁾에서 중금속 흡착의 선택성은 $\text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ 이었다고 보고한 결과와 일치하고 있다. 이는 이는 실험 조건 및 흡착제의 성질에 관계되는 특별한 시스템에 의한 것일 것이다.



(a) Ni^{2+}

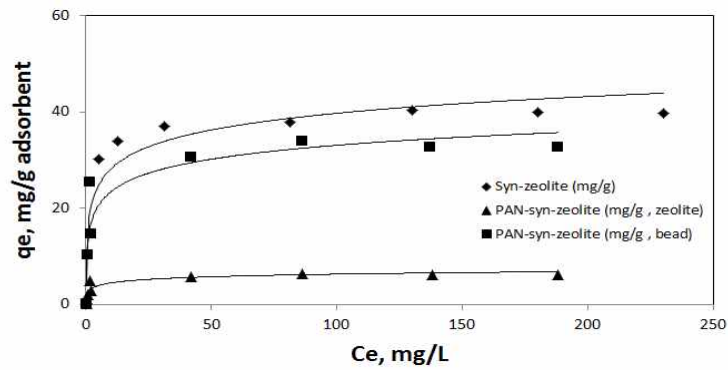


(b) Zn^{2+}

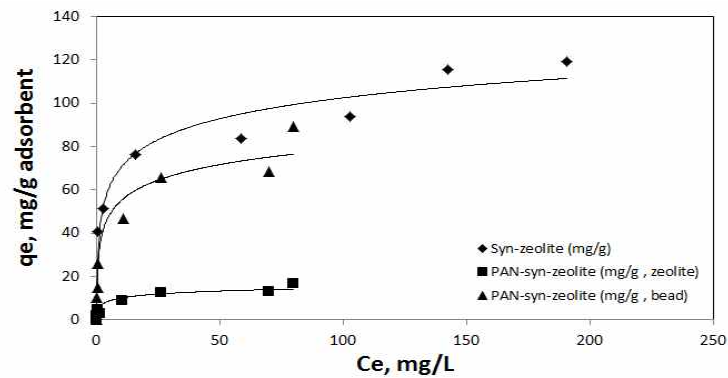


(c) Cr^{3+}

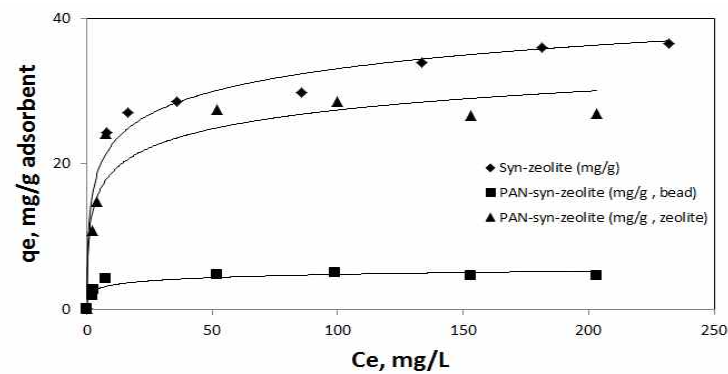
Fig. 24. Isotherm plots for the adsorption of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} by synthetic zeolite and PS-syn-zeolite beads and modelled results using Langmuir equation (synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, PS-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, Temp. = 20 °C).



(a) Ni^{2+}



(b) Zn^{2+}



(c) Cr^{3+}

Fig. 25. Isotherm plots for the adsorption of (a) Ni^{2+} , (b) Zn^{2+} and (c) Cr^{3+} by synthetic zeolite and PAN-syn-zeolite beads and modelled results using Langmuir equation (synthetic zeolite = 0.1 g/0.2 L, PAN-syn-zeolite = 2 g/0.2 L, pH = 5, Temp. = 20 °C).

Table 6. Langmuir parameters for adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺, and Cr³⁺ on synthetic zeolite, PS-syn-zeolite beads and PAN-syn-zeolite bead

Adsorbent	Ni ²⁺			Zn ²⁺			Cr ³⁺		
	q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	r ²	q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	r ²	q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	r ²
Synthetic zeolite	40.32	0.3912	0.9996	119.05	0.1074	0.9715	37.45	0.0972	0.9948
PS-syn-zeolite beads ¹⁾	9.32	0.2766	0.9971	16.53	0.1838	0.9770	8.1	0.1953	0.9993
PS-syn-zeolite beads ²⁾	31.35	0.2760	0.9972	60.24	0.1832	0.9769	27.02	0.1983	0.9992
PAN-syn-zeolite beads ¹⁾	6.27	0.7652	0.9994	15.77	0.2163	0.9636	4.76	1.2432	0.9979
PAN-syn-zeolite beads ²⁾	33	0.7652	0.9994	81.3	0.3060	0.9647	27.25	0.7085	0.9985

^{1),2)} are the q_{max}(mg/g) values for mg/g bead and mg/g zeolite, respectively.

4.5. 비드의 재사용

본 연구에서 사용한 비드를 흡착제로써 재사용이 얼마나 가능한지 재사용 가능성을 관찰하기 위해 PS-syn-zeolite 및 PAN-syn-zeolite 비드를 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 흡착과 재생실험을 5회 반복하였다. 흡착실험은 각 중금속 이온의 농도를 1 mM 200 mL에 PS-syn-zeolite 및 PAN-syn-zeolite 비드 2 g을 넣고 회전진탕기를 이용하여 48 hr 교반하였다. 재생실험은 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온을 흡착한 각각의 비드를 1M NaCl 용액 200 mL에 넣고 48 hr 교반시켜 각 중금속 이온을 탈착시킨 후 여과하여 여과액은 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 농도를 분석하였고, 여과한 PS-syn-zeolite 및 PAN-syn-zeolite 비드는 증류수로 세척 후 다시 흡착제로 사용하여 교반을 진행하였다. Fig. 26 및 27은 PS-syn-zeolite 및 PAN-syn-zeolite 비드를 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온에 대해 반복 실험에 따른 제거율을 각각 나타낸 것이다. Fig. 26에서 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온에 대한 PS-syn-zeolite 비드의 초기 제거율은 각각 96%, 99%, 99%이었고, 5회 반복하여 재사용한 경우에는 제거율이 각각 81%, 88%, 80%로 초기 제거율과 비교했을 때 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온 각각 15%, 11%, 19%의 오차를 나타내었다.

PAN-syn-zeolite 비드의 초기 제거율(Fig. 27)도 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온에 대해 각각 94%, 98%, 87%의 초기 제거율을 보였고, 5회 반복하여 재사용한 경우에는 제거율이 각각 81%, 85%, 75%로 초기 제거율과 비교하면 14%, 13%, 14%의 오차를 나타내었다. 이러한 결과는 NaCl 용액에서 alginate beads에 대한 재사용가능성을 실험한 결과 8번까지 반복하여도 10% 이하의 손실이 발생하여 중금속 흡착에 추출능의 손실 없이 반복사용이 가능하다는 연구결과(Bayramoglu, 2006)와 유사함을 알 수 있었다. 또한 반복하여 사용하는 과정에서 PS-syn-zeolite 및 PAN-syn-zeolite 비드 내의 분말 합성 제올라이트의 유출이 관찰되지 않았으며, 손상도 발생하지 않았다.

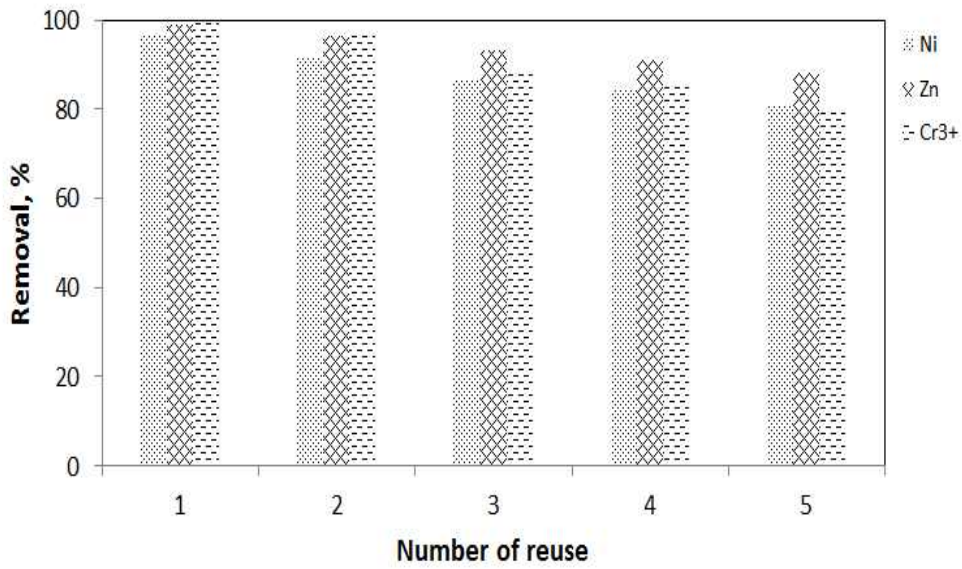


Fig. 26. Reusability of PS-syn-zeolite beads(PS-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, initial concentration = 1 mM)

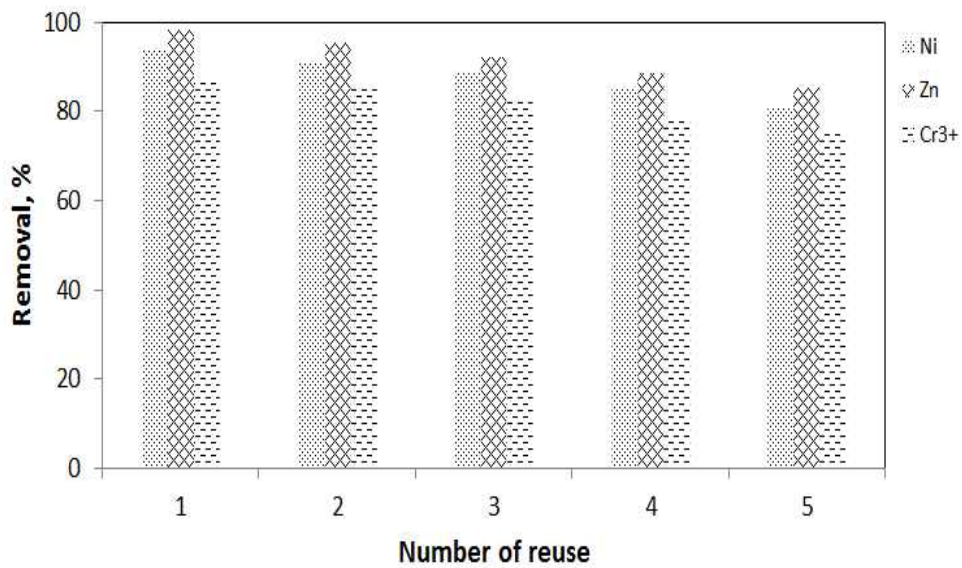


Fig. 27. Reusability of PAN-syn-zeolite beads(PAN-syn-zeolite beads = 2 g/0.2 L, initial concentration = 1 mM).

V. 결 론

본 연구에서는 제주도 곳곳에 다량 산재해 있는 스크리아를 용융/수열법에 의해 제올라이트를 합성하였고 이 합성 제올라이트를 고분자 물질인 PS와 PAN을 사용하여 비드를 합성하고 물리적 특성과 합성 조건 및 수종의 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 흡착능 변화를 검토하였다.

PS-syn-zeolite 및 PAN-syn-zeolite 비드를 합성하는 경우에 적합한 최적의 조건은 PS 1.25 g, syn-zeolite 1.5 g과 PAN 1 g, syn-zeolite 2 g이었으며, 합성한 비드의 특성을 알아보기 위하여 XRD, FT-IR, TGA 및 SEM 분석을 실시하였다.

PS-syn-zeolite 및 PAN-syn-zeolite 비드에 의한 중금속 이온의 흡착은 48 hr에 평형에 도달하였으며, 분말 형태의 합성 제올라이트는 Ni^{2+} , Zn^{2+} 의 경우 60 min, Cr^{3+} 의 경우 90~120 min 이내에 평형에 도달하였다. 시간에 따른 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 흡착 결과를 유사 1차 및 유사 2차 속도식에 적용한 결과, 모든 흡착제에서 유사 2차속도식과 Langmuir 흡착 등온식에 잘 부합되었다.

PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 최대흡착량(q_{max})은 Ni^{2+} 의 경우 각각 31.35 mg/g zeolite(9.32 mg/g bead), 33.0 mg/g zeolite(6.27 mg/g bead), Zn^{2+} 의 경우 각각 60.24 mg/g zeolite(16.53 mg/g bead), 81.3 mg/g zeolite(15.77 mg/g bead), Cr^{3+} 의 경우 각각 27.02 mg/g zeolite(8.1 mg/g bead), 27.25 mg/g zeolite(4.76 mg/g bead) 이었으며, 분말의 합성 제올라이트는 Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Cr^{3+} 에 대해 각각 40.32 mg/g, 119.05 mg/g, 37.45 mg/g으로 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드의 경우 분말의 합성 제올라이트와 비교하였을 때 Ni^{2+} 의 경우 각각 78%, 82%, Zn^{2+} 의 경우 51%, 68%, Cr^{3+} 의 경우 72%, 73%으로 분말의 활성탄을 PS 및 PAN에 고정하여도 대부분의 경우 약 70% 이상의 활성점이 유지되는 것을 확인하였으며, 분말의 합성 제올라이트와 PS-syn-zeolite 및 PAN-syn-zeolite 비드의 중금속 이온의 흡착능은 $Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+}$ 순으로 감소하였다.

PS-syn-zeolite 및 PAN-syn-zeolite 비드에 의한 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 의 흡착시

공존이온(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+})이 존재할 경우에도 분배계수(K_d)는 공존이온의 Ni^{2+} 이온은 5.1배 이상, Zn^{2+} 이온의 경우 8.6배 이상, Cr^{3+} 이온의 경우 4.0배 이상 높은 값을 보여 타 이온이 공존하는 경우에도 PS-syn-zeolite 비드 및 PAN-syn-zeolite 비드에 의한 Ni^{2+} , Zn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온의 제거는 선택성이 있는 것으로 사료된다.

PS-syn-zeolite 및 PAN-syn-zeolite 비드에 의한 중금속 이온의 흡착-탈착을 5회 반복하여도 비드가 손상되거나 비드 내 제올라이트가 유출되지 않으면서 75%이상의 제거율을 보임으로써 반복 사용하여도 비드의 물리적 변화나 흡착능에 영향이 없음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C. and Egwurugwu, J. N., "Heavy metal pollution and human biotoxic effects," *Int. J. Phys. Chem.*, **2**, 112~118(2007).
2. Ola, A., "Kinetic and isotherm studies of copper(II) removal from wastewater using various adsorbents," *Egyptian J. Aquat. Res.*, **33**, 125~143(2007).
3. Ramteke, L. P. and Gogate, P. R., "Treatment of water containing heavy metals using a novel approach of immobilized modified sludge biomass based adsorbents," *Sep. Purif. Technol.*, **163**, 215~227(2016).
4. Kim, S. R., Hyun, S. S., Song, S. T., Lee, M. G. and Kam, S. K., "Concentration of heavy metals in natural soils of Jeju Island," *Korea, Journal of Environmental Science International*, **24**(2), 175~188(2015).
5. Ozcan, S., Tor, A. and Aydin, M. E., "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by polysulfone microcapsules containing Cyanex 923 as extraction reagent," *Desalination*, **259**, 179~186(2010).
6. Murakami, Y., "New developments in zeolite science and technology," *Proceedings of 7th International Zeolite Conference*, Tokyo, August, pp. 17~22(1991).
7. Lee, M. G. and Suh, G. H., "Study on adsorption of heavy metal ions by Cheju scoria," *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, **5**(2), 195~210(1996).
8. Kam, S. K., Hyun, S. S. and Lee, M. G., "Adsorption characteristics of copper and lead ions by Jeju Scoria," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **24**(1), 57~69(2002).
9. Kam, S. K., Kim, D. S. and Lee, M. G., "Comparison of removal performances of divalent heavy metals by natural and pretreated zeolites," *J. Korean Environ. Sci. Soc.*, **8**(3), 399~409(1999).

10. Henmi, T., "Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment," *Clay Sci.*, **6**, 277~282(1987).
11. Okakda, Y., "Synthesis of zeolite using fly ash on closed system," *Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutri.*, **62**, 1~10(1991).
12. Jeon, B. E., Ahn, B. J., Chang, W., Kam, S. K. and Lee, M. G., "Zeolite conversion of Cheju Scoria," *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**(4), 618~622(2004).
13. Lee, S. H., Ahn, B. J., Chang, W., Kam, S. K. and Lee, M. G., "Zeolitic conversion of Gochang Loess," *J. Ind. Eng. Chem. (Journal of Industrial and Engineering Chemistry)*, **11**(2), 297~302(2005).
14. Kam, S. K., Hong, J. Y., Hyun, S. S., Ahn, B. J. and Lee, M. G., "Removal of copper ion by Na-P1 synthesized from Jeju scoria," *J. Environ. Sci.*, **11**(1), 75~83(2002).
15. Kam, S. K., Hong, J. Y., Hu, C. G. and Lee, M. G., "Adsorption characteristics of Cd(II) and Cu(II) by zeolites synthesized from Hwangto," *J. Environ. Sci.*, **12**(7), 817~824(2003).
16. Kam, S. K., Lee, D. W., Moon, M. J. and Lee, M. G., "Removal characteristics of strontium and cesium ions by zeolites synthesized from fly ash," *J. Environ. Sci.*, **12**(10), 1061~1069(2003).
17. Lee, M. G., Cheon, J. K. and Kam, S. K., "Heavy metal adsorption characteristics of zeolite synthesized from fly ash," *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**(2), 174~180(2003).
18. Kam, S. K., Hyun, S. S. and Lee, M. G., "Removal of divalent heavy metal ions by Na-P1 synthesized from Jeju scoria," *J. Environ. Sci.*, **20**(10), 1337~1345(2011).
19. Kam, S. K., Hyun, S. S. and Lee, M. G., "Adsorption of lead ion by zeolites synthesized from Jeju scoria," *J. Environ. Sci.*, **20**(11), 1437~1445(2011).
20. Hardin, A. M. and Admassu, W., "Kinetics of heavy metal uptake by vegetation immobilized in a polysulfone or polycarbonate polymeric

- matrix,” *J. Hazard. Mater.*, **B126**, 40~53(2005).
21. Zhao, X., Lv, U., Pan, B., Zhang, W., Zhang, S. and Zhang, Q., “Polymer-supported nanocomposite for environmental application: a review,” *Chem. Eng. J.*, **170**, 381~394(2011).
 22. Faghihian, H., Iravani, M., Moayed, M. and Channadi-Maragh, “M., 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(2013).
 23. Yang, K., Zhang, X., Chao, C., Zhang, B. and Lin, J., “In-situ preparation of NaA zeolite/chitosan porous hybrid beads for removal of ammonium from aqueous solution,” *Carbo. Polym.*, **107**, 103~109(2014).
 24. Lee, C. H., Park, J. M., Kam, S. K. and Lee, M. G., “Preparation of novel PS-zeolite beads immobilized zeolite with polysulfone for radioactive materials,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(3), 145~151(2015).
 25. Ma, X., Li, Y., Li, X., Yang, Y. and Wang, X., “Preparation of new polysulfone capsule containing zirconium phosphate and their properties for Pb²⁺ removal from aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, **188**, 296~303(2011).
 26. Han, K. N., Yu, B. Y. and Kwak, S. Y., “Hyperbranched poly (amidoamine)/ polysulfone composite membranes for Cd(II) removal from water,” *J. Membrane Sci.*, **396**, 83~91(2012).
 27. Kim, I., Lee, M. and Wang, S., “Heavy metal removal in groundwater originating from acid mine drainage using dead *Bacillus drentensis* sp. immobilized in polysulfone polymer,” *J. Environ. Manag.*, **146**, 568~574(2014).
 28. Kazak, O., Tor, A., Akin, I. and Arslan, G., “Preparation of new polysulfone capsules containing Cyanex 272 and their properties for Co(II) removal from aqueous solution,” *J. Environ. Chem. Eng.*, **3**, 1654~1661(2015).

29. Yureki, Y., "Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes," *J. Hazard. Mater.*, **309**, 53~64(2016).
30. Nilchi, A., Khanchi, A., Atashi, H., Bagheri, A. and Nematollahi, L., "The application and properties of composite sorbents of inorganic ion exchangers and polyacrylonitrile binding matrix," *J. Hazard. Mater.*, **137**, 1271~1276(2006).
31. Nilchi, A., Saberi, R., Moradi, M., Azizpour, H. and Zarghami, R., "Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate-PAN composite ion exchanger from aqueous solution," *Chem. Eng., J.*, **172**, 572~580(2011).
32. Park, Y., Lee, Y. C., Shin, W. S. and Choi, S. J., "Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile(AMP-PAN)," *Chem. Eng. J.*, **162**, 685~695(2010).
33. Hyun, S. S., "Studies on the removal of heavy metal ions in wastewater using the zeolites synthesized from Cheju scoria," MS Thesis, *Jeju National University*(1999).
34. Hui, K. S. and Kot, S. C., "Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products recycled coal fly ash," *J. Hazard. Mater.*, **B127**, 89~101(2005).
35. Kam, S. K., Kim, K. S., Ahn, B. J. and Lee, M. G., "Adsorption and desorption of triadimefon by natural and synthetic zeolites," *Hwahak Konghak*, 40(2), 265~273(2002).
36. Vaughan, D. E. W., "Properties of Natural Zeolites," *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Sand, L. B. and Mumpton, F. A.(eds.), Pergamon Press, pp. 353~355(1978).
37. Kim, W. B., Jung, S. H. and Ahn, B. J., "Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash," *J. Ind. Eng. Chem.*, **3**(3), 185~190(1997).
38. Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R., "The removal of heavy metal

- cations by natural zeolites,” *J. Colloid Interface Sci.*, **280**, 309~314(2004).
39. Rios, C. A., Williams, C. D. and Roberts, C. L., “Removal of heavy metals from acid mine drainage(AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites,” *J. Hazard. Mater.*, **156**, 23~35(2008).
40. Jamil, T. S., Ibrahim, H. S., Abd El-Maksoud, I. H. and El-Wakeel, “S. T., Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: 1. optimum conditions,” *Desalination*, **258**, 34~40(2010).
41. Visa, M., “Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment,” *Powder Technol.*, **294**, 338~347(2016).
42. Semmens, M. J. and Seyfarth, M., “The Selectivity of Clinoptilolite for Certain Heavy Metals,” *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Sand, L. B. and Mumpton, F. A.(Eds.), Pergamon Press Ltd., Oxford, pp. 517~526(1978).
43. Bernal, M. P. and Lopez-Real, J. M., “Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials,” *Biores. Technol.*, **43**, 27~33(1993).
44. Kel'tsev, N. V., “Industrial and hygienic cleaning of gases by an adsorption method,” *Zh. Vses. Khim. O-va*, **24**(1), 54~58(1979).
45. Aiello, R., Colellaand, C. and Di Lorenzo, A., “Utilization of natural zeolites for pollutant removal in gaseous effluents. 1. Sulfur dioxide adsorption on chabazite tuff,” *Inquinamento*, **22**(5), 41-44(1998).
46. Zhang, W. X., Yahifo, H., Mizuno, N., Izumi, J. and Iwamoto, M., “Removal of nitrogen monoxide on copper ion-exchanged zeolites by pressure swing adsorption,” *Langmuir*, **9**(9), 2337~2343(1993).
47. Zhang, W. X., Yahifo, H., Mizuno, N., Izumi, J. and Iwamoto, M., “Removal of nitrogen monoxide on copper ion-exchanged zeolites by pressure swing adsorption,” *Langmuir*, **9**(9), 2337~2343(1993).
48. Youn, J. S., Academic survey report on parasitic volcano (Oreum) of

- Pukcheju-gun district, 84pp(1991).
49. Cho, Y. W., "Adsorption characteristics of Cheju scoria for the removal of heavy metals," MS Thesis, *Graduate School of Industry of Jeju National University*(1999).
 50. Michael, L. S. and Fikret, K., *Bioprocess Engineering Basic Concepts*, 2nd ed., pp. 90~95(2003).
 51. Park, J. M., "Preparation of PS-zeolite beads by immobilizing zeolite with polysulfone and their adsorption characteristics for radioactive materials," MS Thesis, Pukyong National University(2015).
 52. Kam, S. K. and Lee, M. G., "Biosorption of heavy metal ions by biomass of marine brown algae in Cheju using their immobilization techniques: biosorption of copper by *Undaria pinnatifida*," *Environ. Sci.*, **1**(2), 157~166(1997).
 53. Kam, S. K., Kim, H. J. and Lee, M. G., "Biosorption and desorption of lead from aqueous solutions by the immobilized marine brown alga (*Hizikia fusiformis*)," *J. Korea Technol. Soc. Water & Wastewater Treat.*, **9**(2), 19~29(2001).
 54. Kim, R., "Preparation of microcapsule containing essential oil and its application to fragrant finishing," PhD Thesis, Chonnam National University(2002).
 55. Bhatt, R., Sreedhar, B. and Padmaja, P., "Adsorption of chromium from aqueous solutions using crosslinked chitosan-diethylenetriaminepentaacetic acid," *International Journal of Biological Macromolecules*, **74**, 458~466(2015).
 56. Jung, E. S., "A study on the removal of ammonia in the wastewater by impregnated activated carbons," MS Thesis, Chosun University(2008).
 57. Ruthven D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, 433pp(1984).
 58. Yang R. T., "Gas Separation by Adsorption Process", Butterworth, Boston,

352pp(1987).

59. Barrer, R., Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press Inc., London(1978).
60. McKay, G., "The adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution: solid diffusion-model," *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 129~138(1984).
61. Kannan, N. and Sundaram, M. M., "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study," *Dyes and pigments*, **51**(1), 25~40(2001).
62. Ho, Y. S. and McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, **34**(5), 451~465(1999).
63. Kam, S. K. and Lee, M. G., 1998, "Characteristics of chromium biosorption by marine brown algae as biosorbents," *J. KTSWT*, **6**(1), 11-23(1998).
64. Gomez-Gonzales, S. E., Carbajal-Arizaga, G. G., Manriquez-Gonzales, R., Cruz-Hernandez, W. D. I. and Gomez-Salazar, S., "Trivalent chromium removal from aqueous solutions by a sol-gel synthesized silica adsorbent functionalized with sulphonic-acid groups," *Mat. Res. Bull.*, **59**, 394~404(2014).
65. Hallaji, H., Keshtkar, A. R. and Moosavian, M. A., "A novel electrospun PVA/ZnO nanofiber adsorbent for U(VI), Cu(II) and Ni(II) removal from aqueous solution," *J. Taiwan Instit. Chem. Eng.*, **46**, 109~118(2015).
66. Motsi, T., Rowson, N. A. and Simmons, M. J. H., "Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite," *Int'l J. Miner. Process.*, **101**, 42~49(2011).
67. Wang, C., Li, J., Sun, X., Wang, L. and Sun, X., "Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals," *J. Environ. Sci.*, **21**, 127~136(2009).
68. Andrejkovicova, S., Sudagar, A., Rocha, J., Patinha, C., Hallaji, W., da Silva, E. F., Velosa, A. and Rocha, F., "The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of

- metakaolin based geopolymers,” *Appl. Clay Sci.*, **26**, 141~152(2016).
69. Lee, C. H., Park, J. W., Lee, M. G., Kam, S. K., “Crystallization characteristics of zeolites with synthetic conditions,” *Proceedings of '15 KENSS Integrated Division Workshop*, Hotel Inter-Burgo, Daegu, May 27, p. 40(2015).
70. Nibou, D., Mekatel, H., Amokrane, S., Barkat, M., Trari, M., Adsorption of Zn^{2+} ions onto NaA and NaX zeolites: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, **173**, 637-646.
71. Abdullah, N., Gohari, R. J., Yusof, N., Ismail, A. F., Juhana, J., Lau, W. J., Matsuura, T., 2016, Polysulfone/hydrous ferric oxide ultrafiltration mixed matrix membrane: preparation, characterization and its adsorptive removal of lead (II) from aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, **289**, 28-37.
72. Bekkum, H. V., Flanigen, E. M., Janson, J. C., 2001, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam.
73. Li, D., Huang, Y., Ratinac, K. R., Ringer, S. P. and Wang, H., “Zeolite crystallization in crosslinked chitosan hydrogels: Crystal size control and chitosan removal,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **116**, 416~423(2008).
74. Chiu, J., 1967, Technique for simultaneous thermogravimetric, derivative thermogravimetric, differential thermal and electrothermal analyses, *Anal. Chem.*, **39**, 861-867.
75. Lee, C. H., Kam, S. K. and Lee, M. G., “Removal of Sr and Cs ions by SAN-zeolite beads prepared by immobilization of zeolite with SAN,” *J. Environ. Sci. Int'l.*, **24**(11), 1331-1341(2015).
76. Elliott, H. A. and Huang, C. P., “Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates,” *Water Res.*, **15**, 849~855(1981).
77. Huang, C. P. and Ostovic, C. P., “Removal of cadmium(II) by activated carbon adsorption,” *J. Environ. Eng. ASCE*, **104**, 863~878(1978).
78. Lin, C. Y. and Yang, D. H., “Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash,” *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst.*

Environ. Eng., **37**, 1509~1522(2002).

79. Ouki, S. K. and Kavannagh, M., "Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents," *Waste Manage. Res.*, **15**, 383~394(1997).
80. Leinonen, H. and Lehto, J., "Purification of metal finishing waste waters with zeolites and activated carbons," *Waste Manage. Res.*, **19**, 45~57(2001).
81. Shriver, D. F., Atkins, P. W. and Langford, C. H., *Inorganic Chemistry*, 1st ed., Freeman, New York(1990).
82. Barthomeuf, D., "Basic zeolites: characterization and uses in adsorption and catalysis," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **38**, 521~612(1996).
83. Pan, B. C., Zhang, Q. R., Zhang, W. M., Pan, B. J., Du, W., Lv. L., Zhang,, Q. J., Xu, Z. W. and Zhang, Q. X., "Highly effective removal of heavy metals by polymer-based zirconium phosphate: a case study of lead ion," *Colloid Interface Sci.*, **310**, 99~105(2007).

감사의 글

20대에 대학원 들어와서 30대에 석사 학위 논문을 제출함으로써 비로소 대학원 생활의 결실을 맺습니다. 졸업하기까지 학교생활에 도움을 많이 주신 분들께 일일이 직접 찾아뵈어 감사의 인사를 올려야 하는게 당연하지만 찾아뵈지 못해 이렇게 지면으로나마 감사의 인사를 올립니다.

우선 부족한 저를 데리고 본 논문이 완성되기까지 많은 관심과 열정으로 지도 해주신 감상규 교수님께 감사의 인사를 올립니다. 대학원 생활때부터 학업과 연구과정에서 사소한 문제에도 같이 고민해주시고 의견주셔서 감사합니다. 특히 논문이 완성될때까지 바쁘신 와중에도 못한 제자에게 많은 관심과 도움과 열정으로 밤새도록 지도해주셔서 깊은 감사와 존경의 마음을 표현합니다. 그리고 논문심사 과정에서 깊이있는 논문이 되도록 면밀한 검토와 가르침으로 지도와 편달해주신 이기호 교수님과 조은일 교수님께 감사의 말씀을 올리며 학생들을 위해 매 학기마다 열정적으로 강의를 해주신 허목 교수님, 허철구 교수님, 김진근 교수님께도 머리 숙여 감사의 말씀을 올립니다. 마지막으로 부산에 교수님을 직접 찾아뵈어 바쁘신 와중에도 논문내용, 학업적 부분, 학교생활 방향 등 모르는 것을 알려주시고 지적해주시고 도움을 주신 부경대 이민규 교수님께 감사의 말씀을 올리며 논문실험에 많은 도움을 주신 부산 가톨릭대학교 이창한 교수님께도 감사의 말씀을 올립니다.

바쁜 직장생활 속에서도 언제나 도움을 주신 길성 선배님, 익현 선배님, 성수 선배님 감사드리고 지난번에 우연찮게 만나 고기값 내주셔서 감사하고 잘먹었습니다. 앞으로 자주 뵈으면 좋겠습니다. 그리고 조용히 관심가져 주신 경호형과 대학생활 동안 항상 밝은모습으로 얘기하고 조언해주고 술도 권해주신 시범이형께도 감사의 인사를 드립니다. 조만간 제가 술 권하러 찾아뵈겠습니다.

학교 다니는 동안 여러 조언도 해주고 좋은 추억거리를 만들어주며 즐거운 대학생활과 논문 마무리에 도움을 주신 과사무실의 분위기 메이커 지안누나와 정신적 지주 명찬이형 너무나 감사하고 선배이자 대학원후배 형 챙기느라 고생한 태응이도 고마워~

학교에 혼자 있을 때 이런저런 얘기로 조언해준 기호형, 솔하게 말하면서 챙겨주는 조봉이형, 다양한 지식으로 도움을 준 은석이형 너무 감사하고, 샘플링부터 작은것까지 실험실에서 쫓 많이 마주치고 얘기 많이 하고 맛있는거 사주고 이런저런 얘기 많이 나누며 챙겨준 룬용이형 고맙습니다.

대학원동기인 나이많은 회남이형과 말 많은 정훈이. 돌아보면 수업듣고 발표한 것 보다 운동하고 놀러다니게 더 많이 생각나는데 덕분에 지루하지 않고 즐거운 학교생활을 한 것 같습니다. 동기들과 같이 다니면 무서울게 없을 듯 하다. 수업 같이 들으며 학교생활을 보낸 보은이, 민정이, 미진이와 박사과정인 수미누나와 범석이도 논문쓸 때 걱정해줘서 고맙고 남은 학기 화이팅하세요.

부경대 갔을 때 잘 챙겨주고 논문쓰면서 이것저것 물어볼때마다 친절히 알려준 해나 진우 정민이. 동생들 도움으로 논문쓰는데 큰 도움이 되었소. 부산가서 찐하게 한잔 하자.

항상 타이밍 좋게? 약속을 잡아서 불편하게 모임을 가게 해준 새벽 5시 모임 멤버. 이제는 맘 편하게 새벽 5시까지 달려봅시다. 빼기없음입니다~ 그리고 환경과 04학번 친구들도 이 모임 끝까지 가자.

분석방 후배들 윤구, 승철, 정현, 용빈. 같이 실험실생활 하면서 아무말없이 시키는거 도와주고 따리줘서 정말 고마워~ 너네 없었으면 실험실생활 어찌했나 싶다. 모두 사...사....사이좋게 술한잔 하러 가자~

마지막으로, 멀리 제주로 학교를 다니게 되어서 10년넘게 떨어져 지냈는데, 보고싶어도 자주 보지 못해 힘들어하시면서도 조용히 믿어주시고 뒤에서 응원과 사랑으로 힘이 되어준 부모님께 진심으로 감사하고 사랑한다는 말을 전하고 싶습니다. 믿고 지켜봐준 만큼 정신차려서 더욱 큰사람이 되겠습니다. 또한 졸업 같이 하게 된 동생아, 그동안 신경많이 못써준거 미안하고 앞으로 서로 잘하도록 노력하자. 아, 졸업 같이 했으니 졸업선물은 서로 통 치는걸로 하자~

논문이 나와 졸업을 하기까지에 도움을 주신 많은 분들에게 다시한번 감사의 인사를 올리며, 항상 생각하며 열심히 살겠습니다.
감사합니다.

2016. 08.

김정태 올림