

## 천연 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거

김 덕 수, 감 상 규\*

제주대학교 자연과학대학 화학과

\*제주대학교 해양과학대학 환경공학과

## The Removal of Heavy Metal Ions by Natural Zeolite

Duk-Soo Kim and Sang Kyu Kang\*

Department of Chemistry, Cheju National University

\*Department of Environmental Engineering, Cheju National University

### Abstract

The three natural zeolites collected in Pohang-shi and Kyeongju-shi, Kyungsangbug-do, Korea, were analyzed by means of X-ray fluorescence and X-ray diffraction. From the results, the primary species of those zeolite were mordenite and clinoptilolite mixed with quartz. These zeolites were chemically treated with NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , and NaOH following HCl solution. The capabilities of removing divalent heavy metal ions, such as  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  with chemically untreated and treated natural zeolites were investigated and compared in the single and mixed heavy metal ion solutions with varying initial heavy metal ion concentration and pH of solution. It was found that Daeshin-ri natural zeolite(D) was most efficient in removing  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  ions. The chemical treatment of natural zeolite improved the capabilities of removing  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  ions and the most effective chemical treatment of natural zeolite was NaOH treatment. The capabilities of removing  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  ions in mixed ions solution were lower than those in single ion solution.

### I. 서 론

산업이 발달함에 따라 산업 폐수의 양은 점차 증가하고 있을 뿐만 아니라 오염물질의 종

류도 점차 다양해지고 있다. 특히 폐수중의 중금속 성분은 생체내에 축적될 뿐만 아니라 인간 생존을 위협하는 공해물질로서 수질오염의 주요 원인이 되고 있는데, 이러한 폐수중의 유해 중금속 성분을 제거하는 방법으로는

일반적으로 용존이온을 수산화물 등으로 응집, 침전시키는 응집침전법, 흡착법 및 이온교환 법이 많이 사용되고 있으며, 그중 응집 침전법은 침전물을 완전히 침강시켜야 하므로 상당히 큰 침전층과 다량의 응집제가 필요할 뿐 아니라 생성슬러지양이 현저히 많아지는 단점이 있다(Schreeder, 1977).

이온교환법 또는 흡착법에 있어서 이온교환제 또는 흡착제로는 활성탄, 이온교환수지, 활성 알루미나, 실리카겔, 제올라이트 등이 대표적으로 널리 사용되고 있으며, 이들중 제올라이트는 이온 교환능 및 흡착력이 뛰어나고 또한 가격도 저렴하기 때문에 제올라이트를 이용한 폐수중의 중금속 제거에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

천연에서 산출되는 제올라이트는 18세기부터 알려져 왔다. 1756년 Baron Von Cronsted는 어떤 광물을 가열하니 동시에 녹고 끓는 현상을 발견하여, 그는 회랍어에서 "Zeo(끓는다)"와 "Lithos(돌)"란 말을 인용하여 "Zeolite(沸石)"라는 말을 처음 사용하였으며, 오늘날에는 "Molecular sieve(분자체)"라고 부르기도 한다(Breck, 1974).

제올라이트는  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ 의 화학식(여기서 M은 원자가 n인 금속 양이온 : x, y 및 w는 상수)으로 표시되는 결정성 규산 알루미늄 즉 정사면체 정점에 4개의 산소가 있고, 중심에 Si 또는 Al원소가 위치하여 이루어진 기본 단위가 서로 산소를 공유하며 무한히 규칙적으로 연결되어 있는 것으로, 결정체의 골조내에서는 매우 잘 발달된 channel과 동공(cage)들이 있고 골조를 이루는 평면 또는 동공내에는 물분자와 이온교환 가능한 양이온이 점유하고 있으며 이들은 골조에 있는 산소원자와 결합되어 있다. 골조내의 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 제올라이트 골조내에서 차지하는 위치가 각각 다르며, 교환되어진 이온의 크기와 일정한 위치에 따라 제올라이트 골조내로 출입할 수 있는 반경도 각각 다르다. 이러한 특성으로 인하여 분자의 크기에 따라 제올라이트에 의한 분자의 분리가 가능하며, 이것은 일정한 크기 이하의 분자만을 흡수할 수 있으므로 제올라이트는 분자체(Molecular sieve)라 불리우기도 한다(Weigel and Steinhoff, 1925 ; McBain, 1926).

이러한 다양한 특성을 가지는 제올라이트는 기체 또는 액체의 건조제, 다공성, 흡착능을 이용한 가축사료, 비료, 살균제, 살창제, 건조제 등의 혼합제, 이온 교환능을 이용한 경수의 연화제, 그리고 각종 화학반응에서의 촉매등에 이용되고 있고(Schwager and Smolka, 1977 ; Kuhl and Sherry, 1978 ; Munpton, 1978), 산업의 발달로 야기된 공해문제에 대한 해결방안으로서의 제올라이트의 이용가능성에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 즉 산업폐수중에 함유된 각종 중금속 이온의 제거, H<sub>2</sub>S 및 CO<sub>2</sub> 기체의 제거 및 자동차의 배출가스에 포함된 SO<sub>x</sub> 및 NO<sub>x</sub> 기체의 제거에 관한 많은 연구가 진행되고 있다(三岡외, 1972 ; 横田과 加藤, 1974 ; Axente et al., 1980 ; Sherman et al., 1980). 또한 핵발전소에서 배출되는 폐기물 중에 포함되어 있는 방사성 기체 및 방사성 이온인 <sup>129</sup>I, <sup>3</sup>H, <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr 및 <sup>60</sup>Co의 제거에 합성제올라이트 및 천연제올라이트를 사용하여 이들의 이용 가능성을 조사 연구한 보고가 있다(Laszlo et al., 1971 ; Bray and Fullman, 1971 ; Hirioka and Shinji, 1972 ; Takagi and Shinji, 1975 ; Belovodskii et al., 1975 ; Thomas et al., 1978 ; Wilding and

Rhheds, 1978 ; Sultanov and Radyak, 1978). 이들 보고에 의하면 합성 제올라이트 뿐 아니라 천연 제올라이트에 의한 제거효과도 상당한 것으로 나타났으며 이중 Takagi와 Shinju는 일본산 천연 제올라이트에 의한 Cs<sup>+</sup>이온 제거 실험에서 90% 이상의 제거율을 나타낸 것으로 보고하였다.

이러한 결과는 합성제올라이트 대신 천연 제올라이트로의 대체 가능성을 시사해 준다. 왜냐하면 합성 제올라이트는 산출 능력면에서 한계가 있고 또한 경제적 측면에 있어서도 천연 제올라이트에 비해 경쟁이 되지 않는다. 그러므로 천연제올라이트의 이용 가능성을 모색하는 것이다.

우리나라에서도 천연 제올라이트가 산출되는데 주로 동해안 지방인 월성군과 경북 포항, 경주 등에서 산출되는 것으로 알려져 있고 산출되는 천연 제올라이트는 채취하기 쉬운 암석의 형태로 존재하며, 현재 정확한 부존량은 파악되지 않고 있으나 매우 많은 양이 존재한 것으로 추정되고 있다. 이러한 국내에서 산출되는 천연 제올라이트에 의한 각종 기체와 각종 중금속 이온의 제거 실험을 통해 양호한 결과를 얻은 보고가 있다(kim et al., 1982 ; Moon et al., ; 1994).

본 연구에서는 경북 경주시와 포항 지역에서 산출되는 천연 제올라이트를 채취하여 산업폐수 중 2가 중금속 성분인 Cu<sup>2+</sup> 및 Sr<sup>2+</sup> 등의 이온교환 제거능력을 조사하였으며, 각종 화학적 처리를 한 후 이들의 이온교환 제

거능력을 조사하여 원석 제올라이트의 제거능력과 비교검토하였다. 또한 사용된 천연 제올라이트의 종류에 따라 제거능이 다르므로 종류를 규명하기 위하여 각종 화학성분 분석과 X-선 회절실험도 병행하였다. 본 연구는 현재 수질오염중 각종 중금속 이온 제거 해결방안 모색에 기초적인 자료의 제공과 국내 자원의 활용이라는 측면에서 시도하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 천연 제올라이트

경북 동해안 지방인 경주시와 포항시 지역에 분포되어 있는 천연 제올라이트를 3곳에서 채취하였으며, 이들의 산지 및 색상은 Table 1과 같다.

이들 3종의 천연 제올라이트를 대략 일차 분쇄한 후 유발에서 이차 분쇄하여 입자를 미세하게 한 후 표준체로 걸러서 250mesh(입경 : 0.063mm)이하의 것을 본 실험에서 사용하였다.

### 2. 시약

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich 사 제품의 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 및 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 를, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였으며, 중금속 용액은 탈 이온화 증류수로 표준원액을 각 금속이온에 대해 1000

Table 1. The producing districts and colors of Korean 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

mg/L로 조제한 후 각각 10 - 200mg/L로 회석하여 사용하였다.

### 3. 실험방법

#### 1) 화학분석

Philips PW 1480의 X-ray Fluorescence Sequential Spectrometer를 사용하여 전압 40kV, 전류 30mA의 조건에서 천연 제올라이트의 화학성분을 분석하였다.

#### 2) X-선 회절

천연 제올라이트를 Shimadzu GX-3B의 X-ray Diffractometer 회절 장치를 사용하여 X-선 회절 실험을 하였으며, 실험조건은 다음과 같다.

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

#### 3) 천연 제올라이트의 화학적 처리

250 mesh 이하의 천연 제올라이트를 온도계가 부착된 삼구 플라스크에 자기 교반기봉과 함께 넣은 후, 환류 냉각기를 부착하여 교반기가 달린 heating mantle에서 가열 교반하며 처리하였다.

##### (1) NaOH의 처리

2N-NaOH 100ml에 시료 10g을 넣고 80℃에서 2시간 동안 반응시킨 후 여과하였다. 이 과정을 5회 반복 후 1N-NaCl과 0.1N- HCl 혼합용액으로 중화시킨 후 증류수로 3-4회 세척하여 여과후 건조하였다.

##### (2) Ca(OH)<sub>2</sub>의 처리

0.02N-Ca(OH)<sub>2</sub> 100ml에 시료 10g을 넣고 80℃에서 2시간 동안 반응시킨 후 여과한 다음 증류수로 3-4회 세척하였다. 이상의 과정을 3회 반복한 후 여과 건조하였다.

##### (3) NaOH와 HCl의 연속처리

0.5N-NaOH 용액 100ml에 시료 10g을 넣어 100℃에서 2시간 동안 반응시킨 후 증류수로 중성이 될 때까지 세척한다. 이 과정을 3회 반복한 후 여과하여 침전을 다시 0.5N-HCl 용액 100ml에 넣어 100℃에서 2시간 동안 반응시킨 후 증류수로 중성이 될 때까지 세척한다. 이 과정을 3회 반복후 여과하여 건조하였다.

이상과 같은 각종 화학적 처리를 통한 천연 제올라이트의 표기는 Table 2에 표시하였다.

##### 4) 중금속 제거실험

중금속 이온 제거실험은 회분식으로 행하였다. 단일 중금속 이온 제거실험은 중금속 이온이 함유된 용액을 조제한 다음 1L 삼각플라스크에 500ml를 채우고 여기에 일정량의 제올라이트를 섞은 후 자기교반기로 교반해

**Table 2.** The symbols of chemically treated natural zeolites

Producing districts treatment	Yongdong-ri	Daesin-ri	Seogdong-ri
Untreated	Yr	Dr	Sr
2N-NaOH	Yb	Db	Sb
0.02N-Ca(OH) <sub>2</sub>	Yc	Dc	Sc
0.5N-NaOH → 0.5N-HCl	Yba	DbA	Sba

서, 일정한 시간 간격으로 2ml의 시료를 채취하여 400rpm에서 10분간 원심분리한 후 상등액을 중금속 분석에 사용하였다. 이때, 반응계의 온도는 일정하게 유지하기 위하여 항온조를 사용하여 일정온도로 유지시켰다.

pH 변화에 따른 영향을 살펴보기 위하여 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(10<sup>-4</sup>N) 및 HNO<sub>3</sub> 또는 NaOH을 사용하여 pH 2,3,4,5 및 6으로 조정하여 위와 같은 방법으로 실험하였다.

중금속 이온 제거 등은 실험은 중금속 이온의 농도를 10-200mg/L로 조제된 각 중금속 용액에 1g의 제올라이트를 가하여 위와 같은 방법으로 실험하였다.

혼합 중금속 제거 실험은 단일 중금속 제거 실험과 같은 방법으로 수행하였으며, 혼합 중금속 용액의 농도는 각 금속이온에 대해 50mg/L로 조제된 용액을 혼합하여 사용하였다. 따로 제올라이트를 함유하지 않은 중금속 용액에 대해 공시험을 하여 실험 결과를 보정하였다.

중금속 이온의 제거량 계산 방법은 아래와 같이 하였다.

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{M}$$

q : 제올라이트 단위 중량 제거되는 중금속 이온의 양(mg/g)

C<sub>0</sub> : 중금속 이온의 초기농도(mg/L)

C<sub>e</sub> : 중금속 이온 제거 평형후 용액중 잔류 중금속 이온의 농도(mg/L)

V : 용해된 중금속 이온의 부피

M : 제올라이트이 중량(g)

모든 중금속 농도 분석은 원자흡광광도계(GBC사제 904 AA)로 Cu<sup>2+</sup> 및 Sr<sup>2+</sup>에 대해 각각 342.7nm, 460.7nm에서 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 화학분석

본 실험에 사용된 3종의 천연 제올라이트에 대한 화학분석 실험결과는 Table 3과 같다.

작열감량은 주로 광물의 수분 함량 및 가연성 성분의 함량을 나타내고, 이 값의 크기는 광물의 종류와 관계가 있다. 즉 작열감량이 큰 광물은 일반적으로 제올라이트와 Montmorillonite와 같이 표면적이 크거나 결정구조내에 동공을 가져 흡습성이 큰 물질이다. 대체로 10정도 되면 이러한 광물일 가능성이 크다. Si/Al값은 Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 4.28 - 4.39로 Takeuchi 등(1977)이 분석한 순수 천연 Clinoptilolite의 Si/Al값인 4.35 - 4.7과 거의 비슷하다. 그러나 대부분의 천연 제올라이트는 단일 광물이 아닌 혼합광이므로 이러한 화학분석만으로는 그 종류를 결정 지을 수 없다.

#### 2. X-선 회절

3종의 천연 제올라이트 Y, D 및 S에 대한 X-선 회절 pattern을 각각 Fig. 1, 2 및 3에 도시하였다.

Fig. 1에서 보여지는 바와 같이 26.5° 부근에서 가장 큰 강도의 peak가 나타나고 있

Table 3. Chemical compositions of natural zeolite(unit:%)

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	L.O.I <sup>†</sup>	Total	Si/Al
Y	65.8	13.66	3.03	0.39	0.09	2.09	1.36	3.11	1.76	0.27	7.82	99.38	4.28
D	63.53	12.77	1.26	0.24	0.01	2.25	0.83	2.7	1.82	0.05	14.35	100.01	4.3
S	65.68	13.26	1.54	0.25	0.02	1.98	0.96	3.28	1.19	0.08	11.7	99.94	4.39

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* : Total Fe, L. O. I<sup>†</sup> : Loss on ignition

는데, 이것은 Quartz와 Mordenite의 특성 peak이다(Table 4참조). 한편 9.7°, 13.4° 및 22.2° 부근의 peak는 Mordenite의 특성peak이다. 그러므로 천연 제올라이트 Y의 주성분은 Mordenite이며 Quartz가 일부 섞여 있는 것으로 사료된다.

Fig. 2에서 보여지는 바와 같이 9.7°와 22.25° 부근의 Peak는 일본 板合産

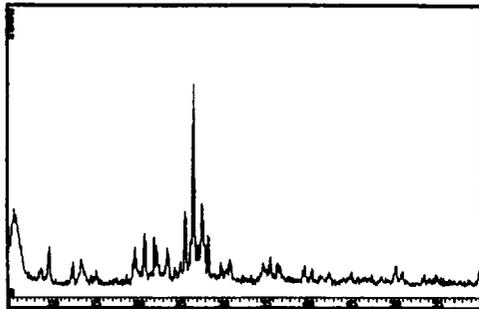


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of natural zeolite Y.

Clinoptilolite의 특성 peak에 해당되며 26.1°, 27.7° 및 30.7° 부근의 peak는 일본 横手産 Mordenite의 특성 peak에 해당된다. 따라서 천연 제올라이트 D는 Clinoptilolite와 Mordenite의 혼합광이며 peak의 세기로 보아 Clinoptilolite가 주성분인 것으로 사료된다.

Fig. 3에서 보여지는 바와 같이 6.5°, 9.8°, 19.5°, 21.1°, 22.3°, 25.6°, 27.6°, 30° 부근등에서 강한 강도의 peak가 있다. 이중 9.8°와 22.3°에서 강한 강도의 peak와 6.5°와 26.3° 그리고 27.6°에서 약한 강도의 peak를 나타내는 Mordenite의 X-선 회절 특성을 고려하면 이 시료는 주로 Mordenite로 이루어져 있음을 알 수 있다. 그리고 9.9°, 22.4° 및 30.2°에서 특성 peak를 나타내는 Clinoptilolite를 고려하면 이 시료는 Clinoptilolite도 어느 정도 함유되어 있는 것으로 사료된다. 따라서 천연 제올라이트 S는 주성분이 Mordenite이며 부성분으로는 Clinoptilolite가 함유된 것으로

Table 4. The characteristic X-ray diffraction peak observed ( $2\theta$ ) and  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio of zeolites.

mineral	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Characteristic peak $2\theta$ (relative intensities)					
Clinoptilolite	8.6-10.6	9.9(100)	19.16(14)	22.4(55)	30.02(80)	32.8(33)	
	5.0-7.4	10.0(80)	11.3(70)	13.4(60)	19.08(60)	21.68(100)	27.9(50)
Heulandite		30.17(90)	31.8(70)	36.9(30)	46.2(30)		
Mordenite	- 10	6.5(42)	9.78(100)	13.8(37)	22.3(100)	26.3(44)	27.6(35)
							33.1(33)
Mordenite (일, 横手産)		9.78(70)	22.09(100)	26.1(67)	30.7(40)		
Clinoptilolite (일, 板合産)		9.73(60)	12.97(30)	13.40(80)			
Quartz		21.1(70)	26.6(100)	50.4(60)			
Kaolinite	1	12.35(100)	19.9(40)	20.4(60)	24.9(100)		
Feldspar	1.5-2.2	27.8(100)					

\*  $2\theta$  angles are obtained from  $2\theta = 2\sin^{-1} \frac{\lambda}{2d_{hkl}} = 2\sin^{-1} \frac{1.54051}{2d_{hkl}}$  for Cu K $\alpha$  radiation

사료된다.

Clinoptilolite의 단위 세포식은  $\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6$

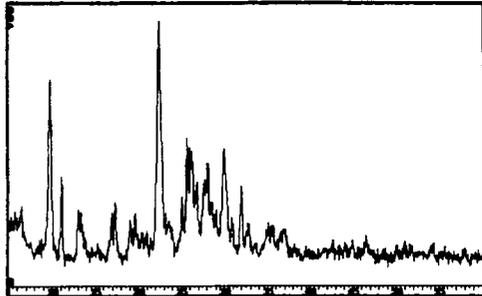


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of natural zeolite D.

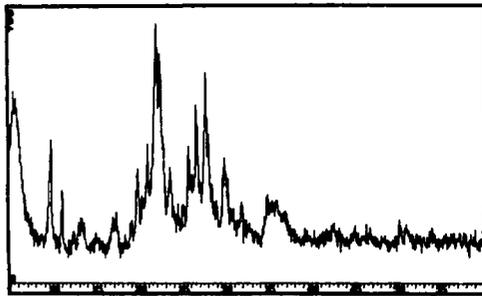


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of natural zeolite S.

( $\text{SiO}_2$ )<sub>30</sub>·24H<sub>2</sub>O(기타 양이온인 K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등이 함유됨)이고, Heulandite의 단위 세포식은  $\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 로 모두 silica이며, 고 알카리 광물이다. 이들 두 광물의 결정구조는 매우 유사하여 구별하기가 매우 어렵다. Mordenite의 단위 세포식은 (Ca, K<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>)(AlSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O이고, 백색 섬유상의 광물이며, 사방정계에 속한다.

### 3. 중금속 이온의 제거

1) 단일 중금속 용액에서 중금속 이온의 제거

(1) 초기 중금속 이온농도의 영향

초기 중금속(Cu<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>)이온농도 변화에 따른 제거능의 영향을 살펴보기 위하여 20℃에서 화학적 처리를 하지 않은 천연 제올라이트 및 화학적 처리를 한 천연 제올라이트 1.0g을 사용하고 각 중금속 이온용액의 초기 농도를 10, 25, 50, 100, 150 및 200mg/L로 변화시켰다. 본 실험에서 사용한 화학처리를 하지 않은 천연 제올라이트의 각 종류에 대해 Cu<sup>2+</sup> 용액의 초기농도를 달리 하였을 경우, 시간에 따른 각 중금속 이온의 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었으며, Sr<sup>2+</sup> 이온에 대해서도 비슷한 경향을 보였다. 이

Table 5. Removal of heavy metal ion by chemically untreated natural zeolites with various initial heavy metal ion concentrations.

Initial conc. (mg/L)	Removal											
	Cu <sup>2+</sup>					Sr <sup>2+</sup>						
	Yr		Dr		Sr		Yr		Dr		Sr	
%*	mg/g**	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	%	mg/g	
10	86.0	4.3	97.0	4.8	72.0	3.6	86.0	4.3	95.0	4.8	79.0	4.0
25	68.0	8.5	84.0	10.5	52.0	6.5	60.0	7.5	72.0	9.0	44.0	5.5
50	36.0	9.2	50.0	12.5	30.0	7.5	36.0	8.9	44.0	11.0	28.0	7.2
100	25.0	12.5	32.0	16.0	17.0	8.5	20.0	9.8	26.0	12.8	17.0	8.5
150	20.0	15.0	28.0	21.0	13.3	10.0	21.3	11.0	23.3	17.5	13.3	10.0
200	20.0	20.0	26.0	26.0	12.5	12.5	17.5	17.5	22.5	22.5	14.0	14.2

\* : Efficiency, \*\* : Amount

결과로부터 평형상태에서의 각 시료의 제거율 및 단위 무게당 제거량을 Table 5에 나타내었다. Fig. 4에서 보여주는 바와 같이 천연 제올라이트-중금속이온계가 평형상태에 도달하는 시간은 초기 농도에 관계없이 20분 이

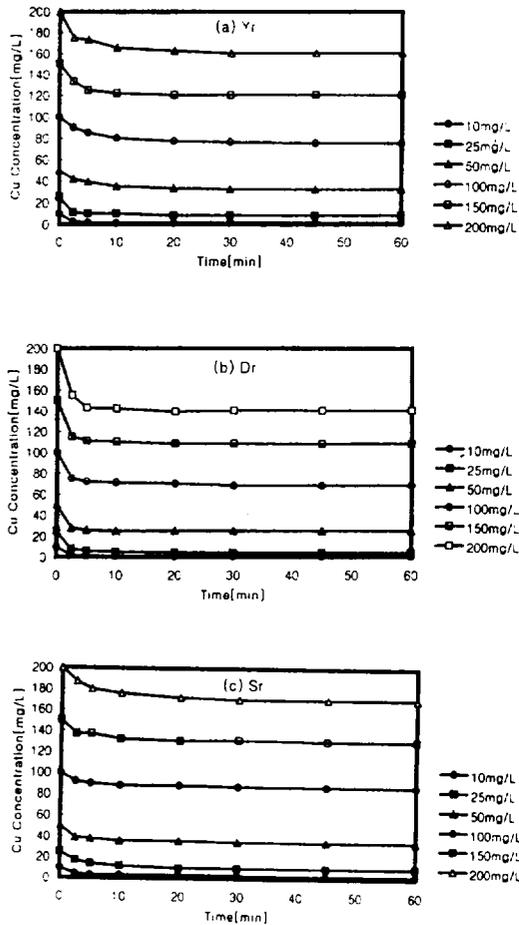


Fig. 4. The variations copper removal with time by untreated natural zeolite Yr(a), Dr(b) and Sr(c) with initial copper concentration.(zeolite weight 1g)

내로 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 이런 결과는 Nasccm등(1995)의 여러 미생물

을 사용한  $Ag^+$ 이온의 흡착 연구에서 초기  $Ag^+$ 이온의 농도가 높아질수록 평형에 도달하는데 더 많은 시간이 소요된다는 보고와 상이한데 이는 본 실험에서 사용된 천연 제올라이트는 생물흡착제와는 달리 골조내에 함유되어 있는 양이온과의 이온교환에 의해 이루어지기 때문인 것으로 사료되었다. Table 5에서 보여지는 바와 같이 중금속 이온용액의 초기농도가 높을수록 중금속 이온의 제거율은 낮아지나 제거량은 증가함을 알 수 있었다. 이것은 동일 조건에서는 천연제올라이트의 단위무게당 제거량은 일정한 반면에 상대적으로 중금속 이온의 농도가 높기 때문인 것으로 사료된다. 각 중금속의 제거능을 살펴보면 천연 제올라이트의 사이에서는 Dr, Yr, Sr의 순으로 중금속 사이에서는  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ 의 순으로 감소됨을 알 수 있었다.

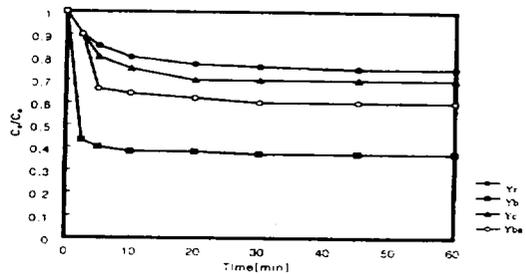


Fig. 5. The kinetic of copper removal by untreated zeolite Yr and chemically treated Yb, Yc, and Yba(Zeolite weight : 1g, Initial copper concentration)

Fig. 5는  $Cu^{2+}$  이온용액 100mg/L에 대해 화학처리를 하지 않은 천연 제올라이트 Yr 과 화학적 처리를 한 천연 제올라이트 Yb, Yc, Yba의 시간 변화에 따른 제거율의 변화를 나타낸 것이고,  $Sr^{2+}$  이온에 대해서도 비슷한 경향을 보였다.

NaOH 처리시 천연 제올라이트 원석내에 존

**Table 6.** Removal efficiency of heavy metal ion by chemically untreated natural zeolite(Yr) and chemically treated natural zeolites(Yb, Yc, and Yba).

Natural* zeolite	Removal efficiency(%)	
	Cu <sup>+</sup>	Sr <sup>+</sup>
Yr	25.0	20.0
Yb	62.0	49.0
Yc	30.0	29.8
Yba	40.0	34.2

\* : Zeolite weight : 1g

# : Heavy metal concentration : 100mg/L

재하는 이온 교환이 가능한 양이온들이 Na<sup>+</sup>이온으로 교환되고, 이온교환된 Na<sup>+</sup> 이온은 모든 양이온에 대해 선택성이 높은 것으로 알려져 있다(Breck, 1974). Ca(OH)<sub>2</sub>처리시는 천연 제올라이트내에 존재하는 이온교환이 가능한 모든 양이온과 이온교환이 어렵고, 일부 교환된 Ca<sup>2+</sup>와 중금속 이온과의 선택성에 따라 제거효율의 차이를 나타낸다. NaOH와 HCl의 연속처리시는 천연제올라이트 내에 H<sup>+</sup>으로 이온 교환되는데 이때 H<sup>+</sup>이 일정량이상 이온교환되면 골조 내의 구조 일부가 파손되어 NaOH 처리보다 제거효율이 감소되는 것으로 알려져 있다. Table 6은 각 중금속에 대한 결과를 정리한 것으로 중금속 사이의 제거효율은 Yr, Yb, Yc 및 Yba에 대해 Cu의 경우 각각 25%, 62%, 30%, 40%, Sr의 경우 20%, 49%, 29.8%, 34.2%로 화학적 처리를 한 천연 제올라이트는 화학적 처리를 하지않은 천연 제올라이트보다 제거효율이 증가됨을 알 수 있었고, 화학처리 방법사이에서는 NaOH 처리, NaOH와 HCl의 연속처리, Ca(OH)<sub>2</sub> 처리순으로 제거효율이 감소하였고, 특히 NaOH 처리시는 다른 화학적 처리 방법보다 매우 높은 제거 효율을 보였다. 이것

은 중금속이온과의 선택성에 따라 차이는 있지만 골조내의 Na<sup>+</sup>이온이 쉽게 이온교환이 가능함을 알 수 있었다. 중금속 이온사이에서는 화학적 처리를 하지 않은 천연 제올라이트와 마찬가지로 제거효율은 Cu<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>의 순으로 감소하였다.

(2) 천연 제올라이트 양에 따른 영향

천연 제올라이트 첨가량에 따른 영향을 살펴보기 위하여 초기 Cu<sup>2+</sup>이온의 농도를 10mg/L로 일정하게 하고서 천연 제올라이트 Yr, Dr, Sr의 양을 각각 0.2g, 0.5g 및 1g으로 변화시키면서 구한 Cu의 제거효율과 제거량을 Fig. 6 및 7에 나타내었다. 그림에서 보면 천연 제올라이트의 양이 증가할수록 Cu<sup>2+</sup>이온의 제거율은 높아지나 천연 제올라이트 단위 무게당 제거량은 감소하였는데 이는 천연 제올라이트의 양이 많아질수록 이온교환 할 수 있는 표면적이 증가하기 때문에 Cu<sup>2+</sup>이온의 제거율은 증가하지만 천연 제올라이트 간의 거리가 가까워져 단일 Cu<sup>2+</sup>이온에 대해 이온교환 작용기 간의 상호 방해작용이 생기기 때문으로 사료되었다. 이런 결과는 Horikoshi등(1981)이 Actinomyces levoris와 streptomycetes viridochromogenes를 이용하여 미생물량에 따른 uranium의 축적량은 증가하지만 단위 미생물 세포질량당 축적량은 감소되었다는 보고와 유사하다. 각 천연 제올라이트 사이의 Cu<sup>2+</sup>이온의 제거효율과 제거량을 비교하면 Dr, Yr, Sr순으로 감소하였다. Fig.8은 화학적 처리를 하지 않은 천연 제올라이트 Yr과 화학적 처리를 한 천연 제올라이트 Yb, Yc, Yba의 첨가량에 따른 제거효율의 변화를 나타낸 것으로 NaOH 처리한 Yb의 경우 0.2g에 대해 자연상태와 비교하여 2배 이상의 높은 제거효율을 보임을 알 수 있었고, 0.5g이상에서는 거의 100% 제거효율을 나타내었다. 그러나 Ca(OH)<sub>2</sub> 처리한 Yc의 경우는 Yr에 비해 약간 증가하는데 이것은 Ca(OH)<sub>2</sub> 처리시 천



Fig. 6. Effect of zeolite weight on the copper removal efficiency by chemically untreated natural zeolite (Initial copper concentration : 10mg/L)

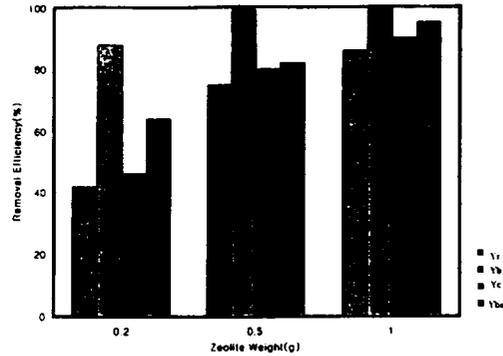


Fig. 8. Comparisons of copper removal performances by chemically untreated zeolite Yr and chemically treated natural zeolite Yb, Yc, and Yba with zeolite weight (Initial copper concentration : 10mg/L)

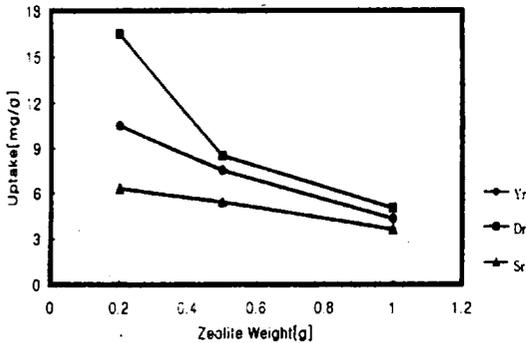


Fig. 7. Effect of zeolite weight on the copper uptake by chemically untreated natural zeolite (Initial copper concentration : 10mg/L)

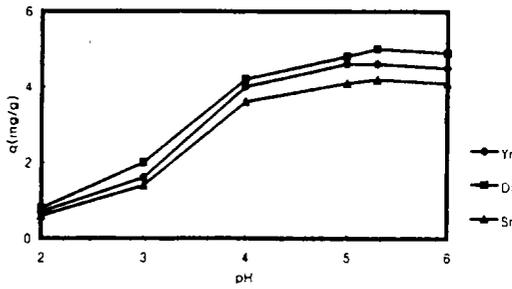
연 제올라이트 골조내의 이온교환 가능한 양 이온과 일부만 이온교환하기 때문인 것으로 사료되었다.

(3) pH의 영향

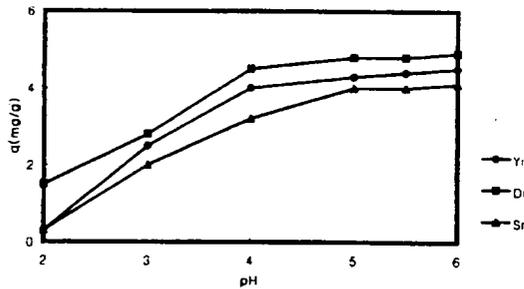
천연 제올라이트의 중금속 이온 제거에 용액의 pH가 미치는 영향을 살펴보기 위해 10mg/L의 각 중금속 용액에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10<sup>-1</sup>N) 와 0.1N/0.01N-HNO<sub>3</sub> 및 NaOH 용액으로

pH를 2, 3, 4, 5 및 6으로 다양하게 조정 한 후 일정한 pH조건과 pH를 조정하지 않은 용액에서 화학적 처리를 하지 않은 천연 제올라이트에 의한 각 중금속 이온의 제거실험을 행하였다. pH를 조정하지 않은 용액에서 Cu, Sr 은 각각 5.3, 5.5이었으나 천연 제올라이트를 넣자마자 pH는 5.8 - 5.9, 5.9 - 6.1로 증가 하였으나 중금속 제거 평형후는 6.0 - 6.1, 5.9 - 6.0으로 거의 변화가 없었다. Fig. 9 - 10은 각 중금속이온용액의 pH변화에 따른 제거량을 나타낸 것으로 pH변화에 따른 중금속 제거량의 변화가 대단히 크다는 것을 알 수 있었으며 pH가 감소할수록 제거량은 감소하였고, pH 5 - 6범위에서 높은 제거량을 보임을 알 수 있었다. 이는 낮은 pH에서는 높은 농도로 존재하는 H<sup>+</sup>이온이 각 중금속 이온과 천연 제올라이트의 이온 교환 작용기에 대해 경쟁적으로 반응하기 때문인 것으로 사료되었다.

2) 혼합 중금속 용액에서 중금속 이온의 제거 대부분의 산업폐수에는 다양한 종류의 중금속 이온들이 공존하고 있다. 여러 종류의 중



**Fig. 9.** Effect of pH on the copper uptake by chemically untreated natural zeolite (Initial copper concentration : 10mg/L, Zeolite weight : 1g)



**Fig. 10.** Effect of pH on the strontium uptake by chemically untreated natural zeolite (Initial copper concentration : 10mg/L, Zeolite weight : 1g)

금속 이온들이 혼합되어 있는 경우의 화학적 처리를 하지 않은 천연 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거능을 검토하기 위해  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  이온용액을 각각 50ml씩 혼합하여 시간의 변화에 따른 용액중 잔류 중금속이온의 농도 변화를 조사한 바 단일 중금속 용액에서와 같이 제올라이트-중금속계는 거의 20분 이내에 평형에 도달하였다.

Table 6은 혼합중금속 용액의 평형농도에서 구한 각 중금속의 제거량과 단일 중금속 용액 50mg/L에서 구한 각 중금속의 제거량을 비교하여 나타낸 것으로, 혼합용액에서 중금속 이온의 제거량은 단일용액에서 비교할 때 각 이온의 풀조내의 이온 교환능에 따라 크게 감소하였다. 혼합용액에서 각 중금속의 제거량을 살펴보면 단일 용액에서와 마찬가지로 천연 제올라이트 사이에서는 Dr, Yr, Sr의 순으로, 중금속 사이에서는  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ 의 순으로 감소하였다.

천연 제올라이트 Y의 화학적 처리를 하지 않은 경우와 화학적 처리를 하였을 때 자연상태와 화학 처리하였을 때 단일 중금속 용액과 혼합중금속 용액사이에서 각 중금속의 제거량의 비교를 Table 7에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 화학적 처리를 한 천연 제올라이트의 중금속 제거능은 화학적 처리를 하지 않았을 경우와 자연상태와 비교해서 혼합용액에서

**Table 6.** Removal of heavy metal ion by chemically untreated natural zeolites in the single and mixed solutions.

Natural zeolite*	Removal amount(mg/g)			
	$Cu^{2+}$		$Sr^{2+}$	
	Single	Mixed	Single	Mixed
Yr	9.2	6.1	8.9	4.9
Dr	12.5	9.0	11.0	8.2
Sr	7.5	3.8	7.2	3.0

\* : Zeolite weight : 1g

# : Heavy metal ion concentration : 50mg/L

**Table 7.** Removal of heavy metal ion by chemically untreated natural zeolite(Yr) and chemically treated natural zeolites(Yb, Yc, Yba) in the single and mixed solutions.

Natural zeolite*	Removal amount(mg/g)			
	Cu <sup>2+*</sup>		Sr <sup>2+*</sup>	
	Single	Mixed	Single	Mixed
Yr	9.2	6.1	8.9	4.9
Yb	23.5	17.5	19.0	15.3
Yc	11.0	7.8	9.2	6.3
Yba	12.5	8.8	11.0	7.0

\* : Zeolite weight : 1g

# : Heavy metal ion concentration : 50mg/L

크게 증가하였고, NaOH 처리시 특히 높은 제거량을 보였다. 화학처리 방법 사이에서는 단일 용액에서와 마찬가지로 NaOH 처리, NaOH와 HCl의 연속처리, Ca(OH)<sub>2</sub> 처리 순이었고, 중금속 사이에서는 역시 Cu, Sr의 순이었다.

#### IV. 결 론

이상과 같이 얻어진 결과를 요약하면, 경북 경주시와 포항시 지역에서 다량 산출되고 있는 국내산 천연 제올라이트를 채취하여 화학적 처리를 하지 않은 경우와 화학적 처리를 하였을 때 산업폐수중에 함유되어 있는 Cu<sup>2+</sup>와 Sr<sup>2+</sup> 이온의 제거능을 검토 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 천연 제올라이트-중금속이온계가 평형상태에 도달하는 시간은 초기 중금속이온 농도에 관계없이 20분 이내에 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었고, 초기 농도가 높을수록 중금속 이온의 제거율은 낮아지나 단위무게당 제거량은 증가하였다.

2) 천연 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거능은 천연 제올라이트 사이에서는 대신 (D)>용동(Y)>석동(S)의 순이었고, 중금속 사

이에서는 Cu<sup>2+</sup>>Sr<sup>2+</sup>의 순이었다.

3) 화학적 처리를 한 천연 제올라이트는 화학적 처리를 한 천연 제올라이트 보다 제거효율이 증가함을 알 수 있었고, 화학적 처리 방법사이에서는 NaOH처리, NaOH와 HCl의 연속처리, Ca(OH)<sub>2</sub>처리 순으로 감소하였고, 특히 NaOH처리시는 다른 화학적 처리 방법보다 매우 높은 제거효율을 보였다.

4) 천연 제올라이트의 첨가량이 증가함에 따라 중금속의 제거율은 높아지나 단위무게당 제거량은 감소하였다.

5) 천연 제올라이트에 의한 중금속의 제거량은 pH가 증가할수록 증가하였고, 특히 pH 5 - 6범위에서 높은 제거량을 보였다.

6) 혼합 중금속 용액에서 중금속의 제거량은 단일 용액에서와 비교할 때 감소하였다.

7) 화학 처리한 천연 제올라이트의 혼합중금속 용액에서 중금속의 제거능은 단일 용액에서와 마찬가지로 NaOH 처리시 높은 제거량을 나타내었고, 화학적 처리방법 및 중금속 사이에서는 단일 용액과 같은 경향을 보였다.

#### 참고문헌

Axente, D., A. Balbea., M. Abrudean

- and I. Roman, 1980, *Revistade Chimie*, 31,656.
- Belovodskii, L. F. et al., 1975, *At Energ.*, 38, 217 - 221
- Bray, L. A. and H. T. Fullman, 1971, *Molecular Sieve Zeolite I*, 450 - 455
- Breck, D. W., 1974, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New-York.
- Horikoshi, T. A. and T. Sakiguchi, 1981, *Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. Accumulation of uranium by microorganism*, *Eur. J. Appl. Microbiol. biotechnol.*, 12,90-96.
- Kim, D. S., J. Y. Park and Y. Kim, 1982, *J. Sci.(P.N.U)*, 33, 169 - 183.
- Kuhl, G. H. and H. S. Serry, 1978, *Proceedings of 5th International Conference on Zeolites*, L.V.C. Reeds, ed., heyden, London.
- Laszlo, A., G. Kakasy and I. Pallos, 1971, *Bangasz, Kut. Intez., Kozlem.* 15(2), 89 - 96
- McBain, J. B., 1928, *Colloid Symposium Monograph*, 4,7.
- 三固清浩, 高橋浩, 倉田陽, 1973, *水處理技術*, 14, 31.
- Moon, S. B., D. S. Kim and Y. Kaim, 1984, *J. Sci.(P.N.U)*, 37, 185 - 198.
- Mumpton, F., 1978, *Natural Zeolite*, L. B. Sand and F. Mumpton, ed., Pergamon, London.
- Naseem, A. M., S. K. Sivarma and M.P. Marathi, 1995, *Biotechnology Letters*, 17, 551 - 556.
- Schreeder, E. D., 1977, *Water and Wastewater Treatment*, McGraw-Hill, New York.
- Schager, M. I. and H. G. Smlka, 1977, *Molecular Sieve II*, J. R. Katzer, ed., A.C.C. Sym. Ser., 40, Washington, 144
- Sherman et al., 1975, *United States Patent*, 3885927.
- Sultanov, A. S. and R. I. Radyak, 1978, *Radiokhimiga*, 18(4), 672-875.
- Takagi and shiji, 1975, *Tech. Rep. Cent. Res. Inst. Electr. Power Ind.*, CH:74001.
- Thomas, T. R., B. A. Staples and L.P. Murphy, 1978, *Proc. DOE Nucl. Air Clean. Conf.*, 15(1) 394 - 415
- Weigel, D. and E. Steinhoff, 1925, *Z. Kristallogr.*, 61, 125.
- Wilding, M. W. and D. W. Rhodes, 1978, *Adv. Chem. Ser.*, 153, 134 - 151.
- 横田交昭, 加藤孝司, 1974, *化學工場*, 18, 76.