

전처리에 의한 제올라이트의 중금속 이온 제거능 개선

김 덕 수

제주대학교 자연과학대학 화학과

요 약

경상북도 경주시와 포항시에서 채취된 3종의 천연 제올라이트에 대한 X-선 형광, X-선 회절 실험 분석으로부터 이들 천연 제올라이트의 주성분은 mordenite와 clinoptilolite 이고 quartz가 혼재되었다. 이들 천연 제올라이트에 대해 NaOH 처리, NaOH와 HCl의 연속 처리, 그리고 Ca(OH)₂처리 등의 전처리를 하였다. 천연 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거능은 천연 제올라이트 사이에서는 D>Y>S의 순이었고, 중금속 사이에서는 Zn²⁺> Co²⁺의 순이었다. 전처리 제올라이트는 천연 제올라이트보다 제거효율이 증가하였고, 전처리 방법 사이에서는 NaOH 처리> NaOH와 HCl의 연속 처리> Ca(OH)₂처리의 순이었고, 특히 NaOH 처리 시는 다른 화학적 처리 방법보다 매우 높은 제거효율을 보였다. 혼합 중금속 용액에서 중금속의 제거량은 단일용액에서와 비교할 때 동일 이온에 대해서는 감소하였으나, 제거된 이온의 총량은 증가하였다. 전 처리 제올라이트의 혼합 중금속 용액에서의 중금속 제거능은 단일 용액에서 보다 향상되었고, Zn²⁺와 Co²⁺의 제거에는 NaOH 처리가 가장 효과적인 것으로 나타났다.

1. 서 론

산업의 발달로 인하여 점차 증가하고 있는 산업 폐수 중의 중금속 성분은 수질오염의 주요 원인이 되고 있는데, 이러한 폐수중의 유해 중금속 성분을 제거하는 방법으로 응집 침전법, 흡착법 및 이온교환법이 많이 사용되고 있다.

이온교환법 또는 흡착법에 있어서 이온교환제 또는 흡착제로는 활성탄, 이온교환수지, 활성 알루미나, 실리카겔, 제올라이트 등이 대표적으로 널리 사용되고 있으며, 이들 중 제올라이트는 이온 교환능 및 흡착력이 뛰어나고 또 한 가격도 저렴하기 때문에 제올라이트를 이용

한 폐수중의 중금속 제거에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

제올라이트는 $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ 의 화학식(여기서 M은 원자가 n인 금속양이온; x, y 및 w는 상수)으로 표시되는 결정성 규산알루미늄 즉 정사면체 정점에 4개의 산소가 있고, 중심에 Si 또는 Al원소가 위치하여 이루어진 기본 단위가 서로 산소를 공유하며 무한히 규칙적으로 연결되어 있는 것으로, 결정체의 골조 내에서는 매우 잘 발달된 channel과 동공(cage)들이 있고 골조를 이루는 평면 또는 동공 내에는 물분자와 이온교환 가능한 양이온이 점유하고 있으며 이들은 골조

에 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 골조 내에서 차지하는 위치가 각각 다르며, 교환되어진 이온의 크기와 점유한 위치에 따라 제올라이트 골조 내로 출입 할 수 있는 반경도 각각 다르다. 이러한 특성으로 인하여 분자의 크기에 따라 제올라이트에 의한 분자의 분리가 가능하며, 이것은 일정한 크기 이하의 분자만을 흡수 할 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, 살충제, 건조제 등의 혼합제, 이온교환능을 이용한 경수의 연화제, 그리고 각종 화학반응에서의 촉매 등에 이용되고 있고(Schwager and Smolka, 1977 ; Kuhl and Sherry, 1978 ; Munpton, 1978), 산업의 발달로 야기된 공해문제에 대한 해결 방안으로서의 제올라이트의 이용 가능성에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 즉 산업폐수 중에 함유된 각종 중금속 이온의 제거, H₂S 및 CO₂기체의 제거 및 자동차의 배출가스에 포함된 SO_x, NO_x 기체의 제거에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. (三固외, 1972 ; 横田 과 如藤, 1974; Acente et al., 1980 ; Sherman et al., 1980).

한편 핵발전소에서 배출되는 액체 폐기물 중에 존재하고 있는 유해한 방사성 이온을 제거

하는 이온 교환제로 여러 가지 물질이 사용되고 있는 바 이 중 제올라이트의 이용 방안이 모색되고 있다. 이는 제올라이트의 구조적 특성과 뛰어난 이온 교환능 및 흡착능력 때문이다. 아울러 제올라이트의 종류에 따라 교환되어지는 양이온에 대한 선택성이 다르기 때문에 여러 가지 이온 중 어느 한 가지 이온만을 선택적으로 이온 교환시켜 제거할 수 있는 큰 장점을 가지고 있기 때문이다.

이러한 관점에서 핵발전소에서 배출되는 폐기물 중에 포함되어 있는 방사성 기체 및 방사성 이온인 ¹²⁹I, ³H, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr 및 ⁶⁰Co의 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 Rheds, 1978 ; Sultanov and Radyak, 1978). 이들 보고에 의하면 합성 제올라이트 뿐 아니라 천연 제올라이트에 의한 제거효과도 상당한 것으로 나타났으며, 이 중 Takagi와 Shinju는 일본산 천연 제올라이트에 의한 Cs⁺이온 제거 실험에서 90%이상의 제거율을 나타낸 것으로 보고 하였다.

이러한 결과는 합성 제올라이트 대신 천연 제올라이트의 대체 가능성을 시사해 준다. 왜냐하면 합성 제올라이트는 산출 능력 면에서 한계가 있고 또한 경제적 측면에 있어서도 천연 제올라이트에 비해 경쟁이 되지 않는다. 그러므로 천연 제올라이트의 이용 가능성을 모색하는 것이다.

우리나라에서도 천연 제올라이트가 산출되는데 주로 동해안 지방인 월성군과 경북 포항, 경주등의 지역에서 산출되는 것으로 알려져 있고, 산출되는 천연 제올라이트는 채취하기 쉬

운 암석의 형태로 존재하며, 현재 정확한 부존량은 파악되지 않고 있으나 매우 많은 양이 존재하는 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 중에 존재하는 중금속 성분인 Zn^{2+} 이온과 방사성 원소인 Co^{2+} 이온이 단일로 존재하는 경우의 이온 교환 제거능과 이들 중금속 이온이 혼합되어 존재하는 경우의 선택적 이온 제거능을 조사하였다.

천연 제올라이트의 종류에 따라 제거능이 다르므로 종류를 규명하기 위하여 X-선 회절 실험을 하였으며, 또한 천연 제올라이트는 여러 종류의 제올라이트가 혼합된 형태로 존재하므로 이온교환 제거능 규명을 위하여 화학분석 실험도 시행하였다.

본 연구는 현재 수질오염과 액체 핵폐기물 중에 포함되어 있는 방사성 물질의 해결방안 모색에 기초적인 자료의 제공과 국내 자원의 활용이라는 측면에서 시도하였다.

II. 연구방법 및 이론

II.1 천연 제올라이트

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

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

Table 1. The producing districts and colors of natural zeolites

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

II.2 시약

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CsNO_3$ 및 $Sr(NO_3)_2$ 를, 기타 시약은

시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였으며, 중금속용액은 탈 이온화된 증류수로 표준원액을 각 금속이온에 대해 1000mg/L로 조제 한 후 각각 5mg/L로 희석하여 사용하였다

II.3 실험방법

II.3.1 화학분석

천연 제올라이트의 화학 성분은 X-ray Fluorescence Sequential Spectrometer (Philips PW 1480)를 사용하여 전압 40KV, 전류 30mA의 조건에서 분석하였다.

II.3.2 X-선 회절

천연 제올라이트를 Shimadzu GX-3B의 X-선 회절 장치를 사용하여 X-선 회절 실험을 하였으며, 실험 조건은 다음과 같다.

- Radiation : Cu K α
- Generator : 30KV, 12mA
- Scanning speed : 2°/min
- Filter : Ni

II.3.3 천연 제올라이트의 전 처리 방법

200 mesh 이하의 천연 제올라이트를 온도계가 부착된 삼구 플라스크에 자제 교반봉과 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 혼합 용액으로 중화시킨 후 증류수로 3~4회 세척하여 여과 후 건조하였다.

(2) Ca(OH)₂의 처리

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

(3) NaOH와 HCl의 연속 처리

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 침전물을 다시 0.5N-HCl 용액 100mL에 넣어 100℃에서 2시간동안 반응시킨 후 증류수로 중성이 될 때까지 세척한다. 이 과정을 3회 반복 후 여과하여 건조하였다.

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

Table 2. The symbols of pretreated zeolites

Treatment	Places of production		
	Yongdong-ri	Daeshin-ri	Seogdong-ri
Untreated	Yr	Dr	Sr
2N-NaOH	Yn	Dn	Sn
0.02N-Ca(OH) ₂	Yc	Dc	Sc
0.5N-NaOH→.5N-HCl	Yba	Db	Sba

II.3.4 중금속 제거 실험

단일 중금속 제거 실험은 제올라이트 각 0.5g을 1L 삼각 플라스크에 취하고 5mg/L의 각 금속 용액 500mL를 가해 교반하면서 회분실험을 행하였다. 시료는 일정 시간마다 2mL의 시료를 채취하여 이를 원심분리기(VS-4000)를 이용하여 4000rpm 이상에서 10분 동안 원심분리한 후 상등액을 중금속 농도 분석에 사용하였다.

혼합 중금속 제거 실험은 단일 중금속 제거 실험과 같은 방법으로 수행하였으며, 혼합 중금속 용액의 농도는 각 금속 이온에 대해 5mg/L로 조제된 용액을 혼합하여 사용하였다. 따로 제올라이트를 함유하지 않은 중금속 용액에 대해 공시험을 하여 실험 결과를 보정하였다.

중금속 이온의 흡착량 계산 방법은 아래와 같이 하였다.

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{M}$$

여기서 q는 제올라이트 단위 질량에 대한 중금속 이온의 흡착량(mg/g), C_i 는 중금속 이온의 초기 농도(mg/L), C_f 는 잔류 중금속 이온의 농도(mg/L), V는 용해된 중금속 이온의 부피(V), M은 제올라이트의 중량(g)이다.

모든 중금속 농도 분석은 원자 흡광광도계(Shimadzu사제 AA-6701)를 사용하여 정량하였으며 Zn^{2+} , Co^{2+} 에 대해 각각 213.9nm, 240.7nm에서 측정하였다.

III. 연구결과 및 고찰

III.1 화학분석

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

또한 3종의 시료 모두 NaOH로 처리하면 Na_2O 함량이 증가하는데, 이는 수열 알칼리 처리에 의해 제올라이트 세공내의 잔여 양이온 등이 제거되어 세공의 막힌 부분이 감소하므로, Na 양이온 교환이 쉽게 일어나기 때문으로 생각된다. 반면에 $Ca(OH)_2$ 의 처리 시에 CaO 증가량이 크지 않은 것은 이들 천연 제올라이트의 Si/Al 비가 4이상으로 크기 때문에 Si/Al 비가 1로써 100% Ca 이온 교환이 가능한 제올라이트 A와는 달리 이웃하는 두 개의 Al이 존재할 확률이 낮아져 Ca 이온 교환이 쉽지 않은 때문인 것으로 보인다. NaOH와 HCl로 연속 처리한 경우 NaOH로 처리한 경우보다 Na_2O 함량이 다소 감소하는데, 이것은 산 처리할 때 일부 Na 양이온이 양성자로 교환되었기 때문이다. 따라서 Na_2O 함량이 높은 NaOH의 처리 시료와 NaOH와 HCl의 연속 처리 시료가 중금속 제거효율이 높게 나타날 것으로 예측할 수 있다.

Table 3. Chemical compositions of natural and pretreated zeolites

Sample	Chemical compositions(wt : %)											Total	Si/Al
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOI [#]		
Yr	65.8	13.66	3.03	0.39	0.09	2.09	1.36	3.11	1.76	0.27	7.82	99.38	4.25
Yn	61.51	18.23	3.26	0.41	0.12	2.23	1.57	3.41	5.22	0.17	3.86	99.99	2.98
Yc	67.62	14.05	2.99	0.37	0.11	2.98	1.28	3.26	1.99	0.19	5.16	100	4.25
Yba	70.75	16.78	1.31	0.21	0.05	1.49	0.31	3.13	2.92	0.05	3.01	100.01	3.72
Dr	63.53	12.77	1.26	0.24	0.01	2.25	0.83	2.7	1.82	0.05	14.35	100.01	4.39
Dn	59.34	15.88	1.52	0.3	0.03	2.86	1	3.09	6.36	0.05	9.58	100.01	3.3
Dc	66.71	13.48	1.02	0.2	0.02	3.37	0.73	2.9	1.95	0.04	9.57	100.01	4.36
Db	70.21	11.81	1.15	0.25	0.02	1.28	0.6	3.01	3.54	0.03	8.1	99.99	5.25
Sr	65.68	13.26	1.54	0.25	0.02	1.98	0.96	3.28	1.19	0.08	11.7	99.94	4.37
Sn	60.99	14.42	1.54	0.26	0.03	2.29	0.97	3.77	5.15	0.05	10.52	99.99	3.73
Sc	69.01	13.67	1.03	0.2	0.03	2.65	0.68	3.68	1.41	0.05	7.6	100.01	4.46
Sba	70.37	12.52	1.15	0.23	0.03	1.24	0.5	3.65	2.55	0.02	7.73	99.99	4.96

Fe₂O₃ : Total Fe

LOI[#] : Loss on ignition

III.2 X-선 회절

천연 제올라이트 Yr, Dr, Sr 및 이들을 전 처리한 제올라이트에 대한 X-선 회절 실험 결과를 각각 Fig. 1, 2 및 3에 나타내었다.

Fig.1은 천연 제올라이트 Yr와 전 처리한 제올라이트(Yn, Yc, Yba)에 대한 X-선 회절 pattern으로써 Y-0는 20.9°, 26.6°, 39.5° 부근에서 전형적인 quartz 특성 peak를 보이며 6.5°, 9.8°, 13.4°, 22.2°, 25.6°, 27.7°, 30.9°, 35.6°등에서 나타나는 작은 peak들은 mordenite 특성 peak등에서 나타나는 작은

peak들은 mordenite 특성 peak에 해당한다. 따라서 Y-0의 주성분은 quartz이며 mordenite가 상당량 섞인 것으로 보인다. 한편 Yn의 경우에는 quartz는 그대로인 반면에 mordenite 특성 peak는 거의 사라지고, 12.5°, 17.7°, 21.7°, 28.1°, 33.4° 등에서 새로운 peak가 나타나는데 이는 Na-P1 제올라이트의 전형적인 peak로서 80℃에서 NaOH로 처리하면 mordenite상이 Na-P1상으로 제올라이트 전환이 일어났음을 뜻한다. 이는 mordenite와 함께 존재하는 quartz 성분이 알칼리에 의해 일부 용해되어 상전이가

일어났음을 보여주는 흥미로운 결과이다. 묽은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 처리한 Yc의 경우는 mordenite상이 그대로 유지되었으며 Yba처럼 높은 온도에서 염기 및 산 처리하면 mordenite뿐 만 아니라 Na-P1 제올라이트도 모두 사라졌으며 quartz peak도 상당량 감소했다. Y 시료가 80℃이상의 온도에서 NaOH로 수열 처리하였을 때 다른 제올라이트로 전환되었다는 것은 시료 속에 quartz성분 뿐 만 아니라 비결정질의 반응성이 큰 실리카 알루미나가 존재함을 의미한다. 비슷한 조건에서 quartz와 유리질 성분이 다량 함유된 석탄회의 경우 다양한 제올라이트로 전환된다고 보고되었다.

Fig.2는 천연 제올라이트 Dr과 전처리한 제올라이트(Dn, Dc, Dba)에 대한 X-선 회절 pattern으로써 9.9°, 11.2°, 22.4°, 25.1°, 26.0°, 28.2°, 29.1°부근의 peak는 clinoptilolite의 특성 peak를 나타내며, 6.5°, 13.5°, 27.7°, 30.9°부근의 peak는 mordenite의 특성 peak이다. 따라서 천연 제올라이트 D는 clinoptilolite와 mordenite의 혼합광이며, peak 세기로 보아 clinoptilolite가 주성분인 것으로 보인다. D 시료는 Y와는 달리 산이나 염기 등의 처리에 의해 상전이가 일어나지 않았다. 이는 clinoptilolite가 비교적 산 염기에 강한 제올라이트이고, D 시료의 제올라이트 순도가 높기 때문인 것으로 생각된다.

Fig.3은 천연 제올라이트 Sr과 전처리한 제올라이트(Sn, Sc, Sba)에 대한 X-선 회절 pattern으로써 그림에서 보이는 바와 같이 9.8°와 22.8°의 강한 peak 및 6.5°, 26.3° 그리고 27.6°의 중간 peak는 mordenite의 특성 peak이며 11.2°, 17.4°, 26.0°, 30.1° 등은 clinoptilolite의 peak에 해당한다. 즉 천연 제올라이트 S는 주성분이 mordenite이며 부성분으로는 clinoptilolite가 함유되어

있고 산 염기 및 열처리에도 큰 peak 변화가 없었다.

Mordenite도 clinoptilolite와 마찬가지로 산 염기에 강한 제올라이트이므로 산 처리 시 X-선 회절선 변화는 일어나지 않지만 small port에서 large port로 세공 크기 변화는 일어날 수 있다.

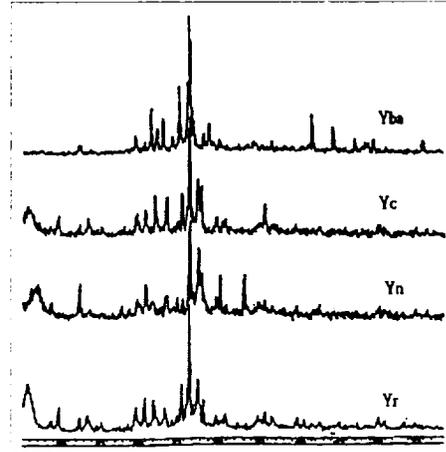


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of natural zeolite Yr and pretreated zeolites, Yn, Yc, and Yba.

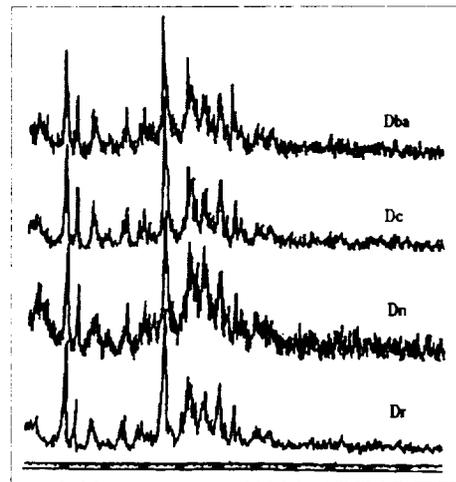


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of natural zeolite Dr and pretreated zeolites, Dn, Dc, and Dba.

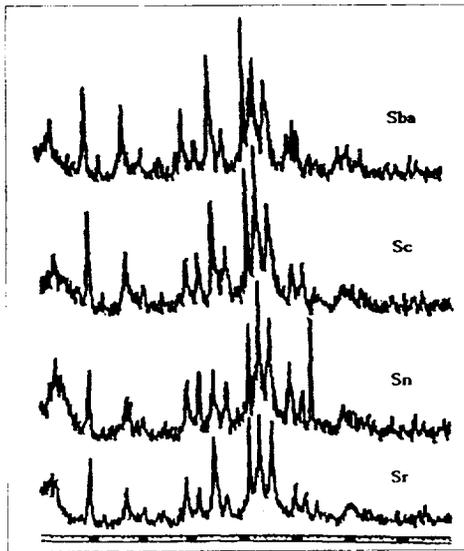


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of natural zeolite Sr and pretreated zeolites, Sn, Sc, and Sba.

III.3. 중금속 이온의 제거

III.3.1 단일 중금속 용액에서 중금속 이온의 제거

(1) 천연 제올라이트의 중금속 제거능

본 실험에서 사용한 중금속 이온인 Zn^{2+} 및 Co^{2+} 이 각각 단일로 존재하는 단일 용액의 경우에 대해 각 중금속 이온의 제거능을 조사하였다.

Fig. 4와 5는 전 처리를 하지 않은 천연 제올라이트 원석에 대해 시간에 따른 각 중금속 이온의 농도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 천연제올라이트-중금속계가 평형 상태에 도달하는 시간은 약 40분 내외이며, 반응의 대부분은 20분 정도에서 이루어지는 것으로 나타났다. 이는 국내산 천연 제올라이트를 이용한 다른 중금속 이온의 제거 실험 결과와 같은 결과를 보이고 있으며, 전 처리 제올라이트에 대해서도 비슷한 경향을 보였다. 한편 Song 등에 의한 천연 제올라이트 40 및

140 mesh 크기의 입자를 이용한 NH_4^+ 의 이온 교환 평형 시간(약5시간)보다 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 이는 반응기의 실험조건(교반속도, 입자의 크기, 반응물질)의 차이에 의한 것으로 사료된다.

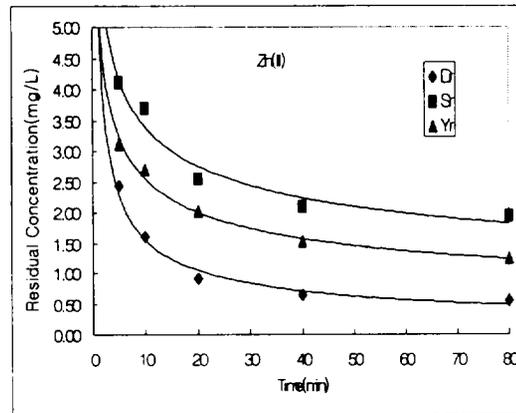


Fig. 4. The concentration profile for Zn(II) removal by each natural zeolite (Zeolite : 0.5g/500mL).

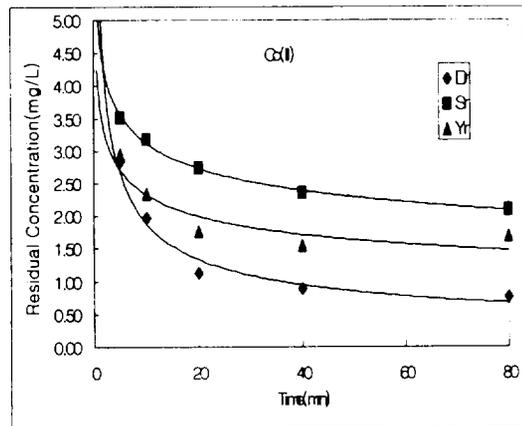


Fig. 5. The concentration profile for Co(II) removal by each natural zeolite (Zeolite : 0.5g/500mL)

Table 4에 평형 용액에서 각 천연 제올라이트 원석에 의한 중금속의 제거율 및 단위 무

계 당 제거량의 변화를 나타내었다.

Table 4. The heavy metal removal efficiency and uptake by each natural zeolite

Metal zeolites	Zn		Co	
	Removal efficiency (%)	Uptake (mg/g)	Removal efficiency (%)	Uptake (mg/g)
Yr	75	3.75	66	3.29
Dr	89	4.45	85	4.25
Sr	61	3.05	58	2.90

제올라이트의 종류에 따른 각 중금속의 제거능을 표에서 살펴보면 본 실험에서 사용된 모든 중금속에 대해 Dr이 가장 우수한 성능을 보였으며, 다음이 Yr이었고 Sr은 가장 낮은 성능을 보였다.

Ames는 clinoptilolite에 의한 양이온 선택성 연구에서 K^+ 는 NH_4^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} 와 같은 다른 이온에 비해 높은 선택성을 나타낸다고 하였으며, Martin은 clinoptilolite에 의한 양이온 선택성은 $Pb^{2+} > K^+ > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Na^+$ 의 순위였다고 밝혔고, Semmens 와 Martin은 clinoptilolite 골격내의 K^+ 는 이보다 낮은 선택성을 가진 중금속 이온은 이온 교환이 어렵다고 하였다. 따라서 제올라이트 종류에 따른 중금속 제거능의 차이는 제올라이트 골격 내에 있는 양이온과 시료 중의 중금속 이온 간의 이온교환 선택성에 의해 좌우된다.

선택성이 큰 양이온이 제올라이트 골조 내에 많이 존재하게 되면, 양이온 교환능은 작아질 것이며, 선택성이 작은 양이온이 제올라이트 골조 내에 많이 존재하게 되면, 양이온 교

환능은 커질 것이다.

화학성분 분석 결과(Table 3)에서 선택성이 매우 낮은 Na^+ 와 중간 정도인 Ca^{2+} 의 함량은 D>Y>S 인 반면에 선택성이 매우 큰 K^+ 의 함량은 S>Y>D 인 것으로 나타났다. 이러한 결과는 각 중금속 이온의 제거능 실험 결과와 잘 일치하고 있다. 하지만 제올라이트의 중금속 이온에 대한 제거능은 골조 내 양이온의 함량 뿐 아니라 제올라이트 광물질에 따른 골격 내의 구조상의 차이 등 여러 가지 요인이 복합된 결과에 의해 결정되는 것으로 사료된다.

각 중금속 이온에 대한 제거능은 산지에 관계없이 Zn^{2+} , Co^{2+} 의 순으로 제거능이 감소하여 Co^{2+} 에 대한 제거능이 가장 낮은 결과를 나타내었다. 이는 Co^{2+} 의 제올라이트 골조 내의 이온 교환능이 다른 이온들에 비하여 낮은 것을 보여준다.

(2) 전 처리 제올라이트의 중금속 제거능

천연 제올라이트는 전처리에 의해 그 제거능이 변화하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에 사용된 전처리 방법에 의한 제올라이트와 천연 제올라이트의 중금속 제거능을 비교·검토하기 위해 각 제올라이트 양을 0.5g, 각 중금속 용액의 농도를 5mg/L로 일정하게 한 후 각 중금속에 대한 제거능의 변화를 조사하였다.

Fig.6은 천연 제올라이트(Yr)와 전처리 제올라이트(Yn, Yc, Yba)에 의한 각 중금속 제거효율 변화를 나타내었다.

여기서 전처리 제올라이트의 제거 효율은 Zn^{2+} 와 Co^{2+} 모두 모든 전처리에서 제거 효율이 증가하였으며, $Ca(OH)_2$ 의 처리, NaOH와 HCl의 연속 처리, NaOH의 처리 순으로 제거 효율이 증가하였다.

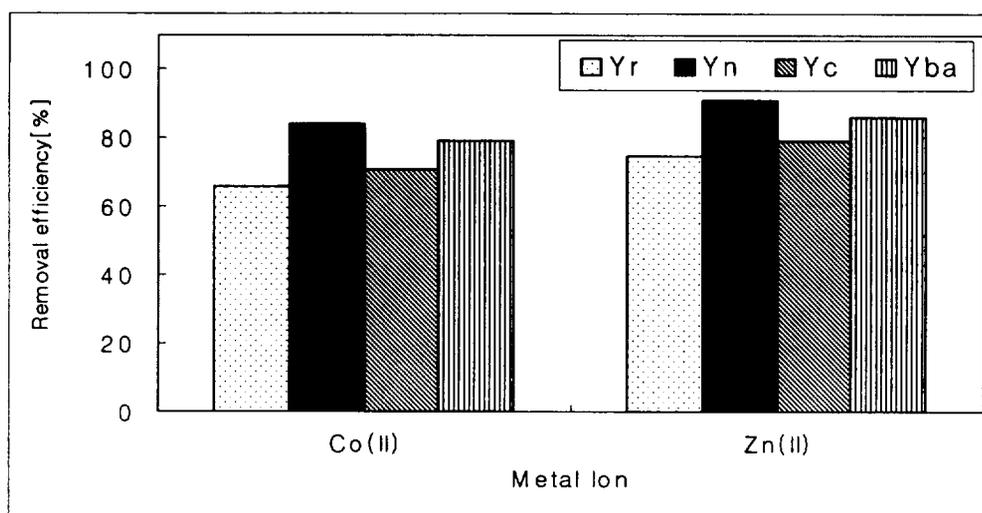


Fig. 6. Comparison of heavy metal removal efficiency by natural(Yr) and pretreated zeolites(Yn, Yc, and Yba) (Initial heavy metal concentration : 5mg/L, Zeolite : 0.5g/500mL)

특히 NaOH의 처리를 한 경우에는 다른 전처리를 한 경우 보다 매우 높은 제거 효율을 보였는데, 이는 NaOH의 처리 시에는 원래의 천연 제올라이트 내에 존재하는 이온 교환이 가능한 양이온들은 Na^+ 이온으로 교환되고, 이렇게 이온 교환된 Na^+ 보다 2가 양이온의 이온 교환 선택성이 높기 때문에 사료된다.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 처리를 한 경우에는 다른 전처리를 한 경우 보다 낮은 제거 효율을 보였는데, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 Si/Al 비가 4 이상으로 크기 때문에 천연 제올라이트 내에 존재하는 이온 교환 가능한 모든 양이온들이 Ca^{2+} 로 교환되기는 어렵고, 일부 교환된 Ca^{2+} 와 중금속 이온과의 선택성에 따라 제거 효율의 차이를 나타내는 것으로 보인다. 이러한 결과는 Semmens와 Martin의 실험 결과와 일치하는데, 이들에 의하면 천연 제올라이트 clinotiolite를 NaCl 농도를 달리하여 전처리한 제올라이트에 대한 Cu와 Cd의 제거 실험에서 NaCl 농도가 높을수록 제올라이트 내

에 이온 교환능이 매우 높은 Na^+ 농도가 증가하여 중금속 제거능이 크게 증가하였고, 또한 Ca^{2+} 농도가 높을수록 이보다 이온 선택성이 낮은 Cd^{2+} 와 Cu^{2+} 의 제거량은 감소한다고 보고하였다.

중금속 종류에 따라서는 천연 제올라이트 원석과 마찬가지로 Zn^{2+} , Co^{2+} 의 순으로 제거 효율이 감소하였다. 이것은 Blanchard 등의 Na 치환 제올라이트에 의한 여러 중금속의 선택성 및 이온 교환 속도 실험 결과와 일치하였다.

한편 NaOH와 HCl로 연속 처리한 경우에는 천연 제올라이트는 H^+ 로 이온 교환되는데 이때 H^+ 가 너무 많이 이온 교환되면 골격 내의 구조 일부가 파손되어 NaOH 단독 처리보다는 제거 효율이 감소되는 것으로 보인다.

Table 5는 각 천연 제올라이트의 전처리에 따른 중금속 제거량의 변화 정도를 나타낸 것이다.

Table 5에 나타난 바와 같이 Zn^{2+} , Co^{2+}

이온 제거의 경우에는 원 시료의 제거 효율이 비교적 낮은 Y와 S는 각각 최대 1.4배의 1.5배의 개선 효과를 보였다.

중금속 이온 제거량의 개선 효과는 전 처리법 사이에서는 NaOH 처리, NaOH와 HCl의 연속 처리, Ca(OH)₂ 처리의 순으로 감소하였고, 제올라이트 사이에서는 중금속 종류에 관계없이 중금속 제거능이 가장 낮은 천연 제올라이트 S가 전 처리 시 중금속 제거량이 가장 크게 증가함을 알 수 있었다. 특히 Sn은 Sr에

비해 Co²⁺와 Zn²⁺ 제거의 경우 약 1.5배 증가하였다. 이는 천연 제올라이트 S의 주성분인 small-port mordenite로서 메탄과 같은 작은 분자만을 흡착하는 세공이 작은 제올라이트이나, 이를 열이나 산, 알칼리 등으로 전처리 시 잔여 Al등이 제거되어 결정구조의 변화 없이 5Å이상의 큰 분자도 흡착할 수 있는 large-port mordenite로 바뀌기 때문인 것으로 사료된다.

Table 5. Effect of pretreatment on the heavy metal uptake for each natural zeolite

Heavy Metal ^a	q(mg/g)											
	Yr ^b	Yn ^b	Yc ^b	Yba ^b	Dr ^b	Dn ^b	Dc ^b	Db ^a	Sr ^b	Sn ^b	Sc ^b	Sba ^b
Zn	3.75	4.55	3.29	3.95	4.45	4.79	4.59	4.75	3.05	4.45	3.75	4.09
Co	3.29	4.55	3.79	4.39	4.25	4.65	4.39	4.55	2.90	4.19	3.45	3.90

a : Heavy metal concentration : 5mg/L

b : Zeolite : 0.5g/500mL

III.3.2. 혼합 중금속 용액에서 중금속 이온의 제거

대부분의 산업폐수는 다양한 종류의 중금속 이온들이 용해되어 있다. 따라서 이와 같이 여러 종류의 중금속 이온들이 혼합되어 있는 용액에 대한 흡착 특성을 아는 것은 이들 흡착제를 실제 공정에 응용하는데 있어서 매우 중요하다. 따라서 Zn²⁺, Co²⁺ 이온의 농도가 각각 동일하게 5mg/L씩 되도록 혼합하여 만든 혼합 용액을 사용하여 제거실험을 행하였다. 혼합 중금속 용액의 경우도 단일 중금속 용액에서와 같이 제올라이트-중금속계는 거의 40분 이내에 평형에 도달하였다.

Table 6은 천연 제올라이트에 대해 각 중금

속 이온의 농도가 5mg/L로 일정하게 만들어진 혼합 중금속 용액의 평형농도에서 구한 각 중금속의 제거량과 초기 농도가 5mg/L인 단일 중금속 용액에서 구한 각 중금속의 제거량을 비교하여 나타낸 것이다. 표에서 보이는 바와 같이 혼합 용액에서 중금속 이온의 제거량은 단일용액에서와 비교하여 크게 감소하였으며, 각 이온의 제올라이트 골조내의 이온 교환능에 따라 이온 교환능이 매우 낮은 Co²⁺의 경우 혼합 용액에서 크게 감소하였다. 혼합 용액에서 각 중금속의 제거량은 단일 용액에서와 마찬가지로 천연 제올라이트 사이에서는 Dr, Yr, Sr의 순으로, 중금속 이온 사이에서는 Zn²⁺, Co²⁺의 순으로 감소하였다.

Table 6. Comparison of heavy metal uptakes by natural zeolites in the single and mixed solution.

Natural zeolite ^a	q(mg/g)				Sum ^c
	Zn ^b		Co ^b		
	Single	Mixed	Single	Mixed ^d	
Yr	3.75	1.72	3.29	0.81	2.53
Dr	4.45	1.88	4.25	1.08	2.96
Sr	3.05	1.23	2.90	0.76	1.99

Table 7. Comparison of heavy metal uptakes by natural and pretreated zeolites in the single and mixed solutions

Zeolite ^a	q(mg/g)				Sum ^c
	Zn ^b		Co ^b		
	Single	Mixed	Single	Mixed	
Yr	3.75	1.72	3.30	0.81	2.53
Yn	4.55	2.28	4.20	1.18	3.46
Yc	3.29	1.91	3.55	0.95	2.86
Yba	3.95	2.11	3.95	1.04	3.15
Dr	4.45	1.88	4.25	1.08	2.96
Dn	4.79	2.42	4.65	1.30	3.72
Dc	4.59	1.92	4.39	1.17	3.09
Db	4.75	2.18	4.55	1.22	3.40
Sr	3.05	1.23	2.90	0.76	1.99
Sn	4.45	2.01	3.95	1.09	3.10
Sc	3.75	1.18	3.20	0.85	2.03
Sba	4.09	1.45	3.65	0.95	2.40

a : Zeolite : 0.5g/500mL
 b : Heavy metal concentration :5mg/L
 c : Sum of uptake for all ions in mixed solution

Table 7은 전처리 제올라이트에 대한 경우의 결과로써 혼합 용액에서 중금속 제거량은 천연 제올라이트와 마찬가지로 단일 용액에서 감소하였으나, 천연 제올라이트의 단일 용액과 혼합 용액에서 중금속 제거량을 기준으로 할 때 전처리 제올라이트는 단일 용액에서 보다 혼합 용액에서 중금속 제거능이 향상됨을 알 수 있었다.

전처리 방법 사이에서는 NaOH 처리, NaOH와 HCl의 연속 처리, Ca(OH)₂ 처리의 순서로 제거능이 감소하였으며, 중금속 사이에서는 Zn²⁺, Co²⁺의 순서로 제거능이 감소하여 단일 용액에서와 동일한 결과가 얻어졌다.

IV. 결론 및 논의

경북 동해지방 경주시와 포항시 지역에서 다량 산출되고 있는 3종류의 국내산 천연 제올라이트(용동리(Y), 대신리(D), 석동리(S))를 채취하여, 이들을 각각 NaOH의 처리, Ca(OH)₂의 처리, NaOH와 HCl의 연속 처리 등으로 전처리를 한 후, X-선 형광법 및 X-선 회절 법으로 이들의 화학적 성분과 제올라이트 종류와 변화를 살펴보고 천연 제올라이트와 전처리 제올라이트에 의한 Zn²⁺, Co²⁺ 등의 중금속이온의 제거능을 검토, 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 천연 제올라이트 Y는 mordenite, quartz 및 비결정질 실리카 알루미늄이 혼재된 시료로서 NaOH의 처리 시 Na-P1 제올라이트로 전이가 일어났으며, 반면에 천연 제올라이트 D와 S는 각각 clinoptilolite와 mordenite가 주성분이고 mordenite와 clinoptilolite를 부성분으로 함유한 순도 높

은 천연 제올라이트 시료로서 염기 및 산 처리 시 상전이가 일어나지 않았다. 특히 S의 경우에는 상전이는 일어나지 않았지만 small port mordenite에서 large port mordenite로 세공 크기가 확장되므로 양이온 교환 능력이 크게 향상됨을 알 수 있었다.

2) 천연 제올라이트-중금속계가 평형상태에 도달하는 시간은 40분 이내에 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.

3) 천연 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거능은 천연 제올라이트 사이에서는 D)Y)S의 순이었고, 중금속 사이에서는 Zn^{2+} , Co^{2+} 의 순이었다.

4) 전처리 제올라이트는 천연 제올라이트보다 제거효율이 증가하였고, 전처리 방법 사이에서는 NaOH 처리 > NaOH와 HCl의 연속 처리 > $Ca(OH)_2$ 처리의 순서였고, 특히 NaOH 처리 시는 다른 화학적 처리 방법보다 매우 높은 제거 효율을 보였다.

5) 혼합 중금속 용액에서 중금속의 제거량은 단일용액에서와 비교할 때 동일 이온에 대해서는 감소하였으나, 제거된 이온의 총량은 증가하였다. 특히 단일용액에서의 이온 교환능이 매우 낮은 Co^{2+} 는 크게 감소하였다.

6) 전 처리 제올라이트의 혼합 중금속 용액에서의 중금속 제거능은 단일 용액에서 보다 향상되었고, 단일 용액과 마찬가지로 NaOH 처리 시 높은 제거량을 나타 냈다.

7) 중금속 이온 간의 선택성은 Zn^{2+} > Co^{2+} 로 나타났다.

인 용 문 헌

- 1) Schreeder, E. E., 1977, Water and Wastewater Treatment, McGraw-Hill, New York.
- 2) Vaughan, D. E. W., 1978, Properties of Natural Zeolites, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Sand, L.B. and F.A. Mumpton(CdS.), Pergamon Press, 353~355.
- 3) Munson, R. A., 1973, Properties of Natural Zeolites, U.S. Bur. of Mines Rept. of Invest. 7744, 1~3.
- 4) Leppert, D., 1990, Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite : Alternatives for treating contaminated soil and water, Min. Eng., 42(6), 604~608.
- 5) Zamzow, M. Z., B. R Cichbaum, K. R. Sandgren and D.E. Shanks, 1990, Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, Sep. Sci. Technol., 25(13-15), 1555~1569.
- 6) Pansini, M., C. Colella and M. Degennaro, 1991, Chromium removal from water by ion exchange using zeolite, Desalination, 83(1-3), 145~157.
- 7) Loizidow, M., K. J. Haralambous, A. Loukatos and D. Dimitrakopoulou, 1992, Natural zeolites and their ion exchange behavior towards chromium, J. Environ. Sci. Health Part A, 27(7), 1759~1769.
- 8) Kel'tsev, N.V., 1979, Industrial and hygienic cleaning of gases by an

- adsorption method, ZhVses. Khim. O-va, 24(1), 54~58.
- 9) Aiello, R., C. Colella and A. Di Lorenzo, 1980, Utilization of natural zeolites for pollutant removal in gaseous effluents. 1. Sulfur dioxide adsorption on chabazite tuff. Inquinamento, 22(5), 41~44.
 - 10) Zhang, W. X., H. Yahifo, N. Mizuno, J. Izumi and on copper ion-exchanged zeolites by pressure swing adsorption, Langmuir, 9(9), 2337~2343.
 - 11) Townsend, A.T. and J. Abbot, 1994, Influence of oxygenated feedstock components on the catalytic cracking of tetralin on HY zeolite, Fuel Process Technol., 37(3), 271~279.
 - 12) Jang H. J., W. K. Hall and J. d'Itri, 1996, Redox behavior of CuZSM-5 catalysts : FTIR investigations of reactions of adsorbed NO and CO, J. Phy. Chem., 100(22), 9416~9420.
 - 13) Moon, S. B., D. S. Kim and Y. Kim., 1984, A study on the adsorption of CO₂ and C₂H₂ gas with synthetic zeolites and domestic natural zeolites, J. Sci.(P.N.U.), 37, 123~142.
 - 14) Kang, S. J. and K. Wada, 1988, An assessment of the effectiveness of natural zeolites for removal of ammonium and zinc from their dilute solutions, Appl. Clay Sci., 3, 281~290.
 - 15) Kim, Y. D. S. Kim, S. Y. Pa가, 1996, Studies on the removal of metal ions with domestic Pohang zeolites and synthetic zeolites, J. Korean Soc. Environ. Cng., 18(5), 587~602.
 - 16) Semmens, M. J. and W. P. Martin, 1988, The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions, Water Res., 22(5), 537~542.
 - 17) Kim, W., S. H. Jung and B. J. Ahb, 1997, Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash, J. Ind. Eng. Chem., 3, 185~190.
 - 18) Song, C. S., H. J. Kim and T. H. Chung, 1998, Effects of particle size and temperature on the ammonium ion exchange by natural zeolites, J. Korean Soc. Water and Wastewater, 12(3), 75~80.
 - 19) Ames, L. L., 1960, The cation sieve properties of clinoptilolite, Am. Miner., 45, 689~700.
 - 20) Martin, W. P., 1981, The heavy metal behavior of pretreated and untreated clinoptilolite, Ph.D. thesis, University of Minnesota, Minneapolis, Minn.
 - 21) Kim, W. S. and J. W. Park, 1993, Removal of Cs⁻ and Sr²⁺ ions by natural zeolites, J. Korean Environ. Sci. Soc., 2(4), 347~356.
 - 22) Breck, D. W., 1974, Zeolites, Molecular Sieves, John Wiley & Sons, p.10.
 - 23) Blanchard, G., M. Maunaye and G.

- Martin, 1984, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, Water Res., 18(12), 1501~1507.
- 24) Bernal, M. P. and J. M. Lopez-Real, 1993, Natural Zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials, Biores. Technol., 43, 27~33.

The Improvement of Removal Performance of Heavy Metal Ions by Pretreatment

Duck-soo Kim

Department of Chemistry, College of Natural Science, Cheju National University

Abstract

The three natural zeolites collected in Kyeongju-shi and Pohang-shi Kyungsangbug-do, Korea, were analyzed by means of X-ray fluorescence and X-ray diffraction. From the results, the primary species of those zeolites were mordenite and clinoptilolite mixes with quartz. These zeolites were chemically pretreated with NaOH, NaOH following HCl, and Ca(OH)₂ solution. The heavy metal ion uptakes for natural zeolites decreased in the following sequences : D>Y>S among the natural zeolites : Zn²⁺> Co²⁺ among the heavy metal ions. The pretreated zeolites showed higher removal performances of divalent heavy metal ions than natural zeolites and decreased in the order of NaOH, NaOH following HCl, Ca(OH)₂ treatment among the pretreatment methods. The heavy metal ion uptakes for natural zeolites decreased in the mixed solution. The pretreated zeolites showed the improved removal performances of divalent heavy metal ion in the mixed solution than the single solution. NaOH pretreatment was most effective in the removal of Zn²⁺ and Co²⁺.