

廢水處理劑로서의 Zeolite 의 利用

李 銓 植 · 李 禎 載 · 崔 炅*

(1987. 8. 5 접수)

Utilization of Zeolite in Waste Water Treatment.

Jeon-Sig Lee, Jyung-Jae Lee and Jyung Choi*

Abstract

This study of adsorption and column percolation was conducted to examine the utilization of natural zeolite for the removal of heavy metals from waste water to compare with that of absorption activated carbon.

The adsorption of heavy metals by natural zeolite was conformed to the Freundlich isotherm (1/n values: 0.12~0.45, K values: 18.77~59.48) and natural zeolite was turned out to be an effective adsorbent of heavy metals.

At the same particle size and percolation velocity, zeolite adsorbed a greater amount of heavy metals was adsorbed on natural zeolite than activated carbon. The smaller the particle size, the more heavy metals that were adsorbed. It was postulated that the most effective size as an adsorbent of heavy metals from waste water ranged from 0.5 to 2.0mm. The slower the percolation velocity that of the heavy metal solution in column, the more heavy metals were adsorbed. Natural zeolite in a single solution adsorbed more heavy metals than that in mixed solution, and the order of the adsorption amount on natural zeolite was $Cu > Zn > Cd$.

緒 論

最近에 들어 人口의 增加와 都市化 現象 및 産業의 發達은 各種 廢棄物의 限定地域內의 增加現象을 超來 하고 있으나 이들 廢棄物을 處理할 施設이 未備한 關係로 公害를 誘發하는 各種 廢棄物들이 放出되고 있다.¹⁾ 放出된 廢棄物中 重金屬類는 大氣나 水質을 汚染시키고 結局 土壤에 集積된다. 土壤에 集積된 過量의 重金屬類는 植物生育에 阻害作用을 誘發하거나 Food Chain

의 最終 消費者인 人畜에 中毒症狀을 나타내므로²⁾ 政府에서는 1978 年에 環境保全法을 公布하여 廢水中 重金屬類의 法的許用濃度를 設定하였다.³⁾

이들 重金屬類의 排出源인 電氣鍍金工場, 顏料工場, 合金工場, 農藥工場 및 鑛山等⁴⁾에서는 廢水中 重金屬類의 法的許用濃度를 維持하기 위하여 여러 가지의 廢水處方法들이 利用되고 있으나 現在에는 이온交換樹脂, 活性炭, 活性 Alumina, Silica gel, Bentonite 및 人工合成 Zeolite 等の 吸着劑가 많이 使用되고 있다.⁵⁾ 우리나라의 迎日灣 附近에서 多量의 Zeolite 埋藏量

* 慶北大學校 農大 農化學科(Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyungpook National University, Daegu, Korea)

이 確認¹⁾됨에 따라 高價의 다른 吸着劑 대신 低價의 天然 Zeolite 利用에 關心이 集中되었다.

따라서 本人들은 廢水中 重金屬 吸着劑로서 天然 Zeolite의 利用可能性을 研究하고자 活性炭素를 對照 區로 하여 吸着實驗 및 Column 透過實驗을 行하고 그 結果를 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 材 料

供試한 活性炭은 第一炭素(株)에서 Zeolite는 王標 化學(株)에서 分讓받아 이들을 4.0~2.0mm, 2.0~1.0 mm, 1.0~0.5mm 畫分으로 篩別하여 試料로 使用하

였으며 土壤學實驗²⁾에 따라 이들 理化學의 特性을 調査한 結果는 Table 1, 2와 같았다.

供試 Zeolite의 粘土礦物同定을 위해서 示差熱分析³⁾ (ULVAC/SIKU RIKO DT 1,500M), KBr disc 法에 의한 赤外線分光分析⁴⁾(Perkin Elmer 1310) 및 粉末을 利用한 X-線回折分析⁵⁾(Rigaku Co. XRD D/MAX-IIIB)을 行한 結果는 Fig. 1, 2, 3과 같았으며 주된 粘土礦物은 Clinoptilolite였고 약간의 Mordenite와 Montmorillonite가 混在되어 있었다.

2. 吸着實驗

粒徑 1~2mm의 試料 500mg에 各 濃度의 重金屬 溶液 50ml를 添加하고 1分間에 80回 往復하는 往復

Table 1. Physico-chemical properties of natural zeolite and activated carbon fraction

Fraction(mm)	pH(1 : 5)	Exch. cations(me/100g)			CEC(me/100g)
		Ca	Mg	K	
Natural zeolite					
0.5~1.0	7.5	42.8	32.0	17.7	120.7
1.0~2.0	6.8	2.5	29.3	12.4	83.5
2.0~4.0	7.6	2.1	21.8	8.1	64.2
Activated carbon					
0.5~1.0	7.3	0.5	0.5	0.4	5.1
1.0~2.0	6.7	0.6	0.2	0.3	5.9
2.0~4.0	7.0	0.8	0.1	0.5	6.4

Table 2. Chemical composition of natural zeolite

Unit : %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO
62.35	15.23	1.88	6.34	1.32	1.75	1.62	0.06
TiO ₂	P ₂ O ₅	Ignition loss		Total		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ *	
2.93	0.61	6.28		100.37		6.96	

$$* \frac{\text{SiO}_2\%}{\text{Al}_2\text{O}_3\%} \times \frac{102}{60}$$

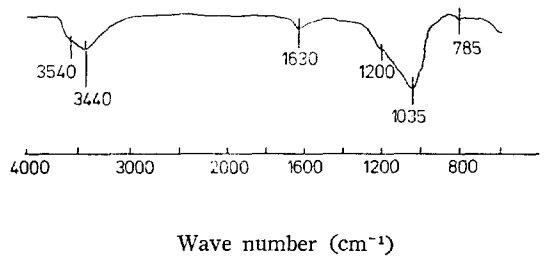
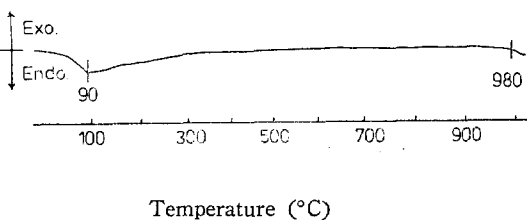


Fig. 1. Differential thermograph of natural zeolite.

Fig. 2. Infrared spectra of natural zeolite.

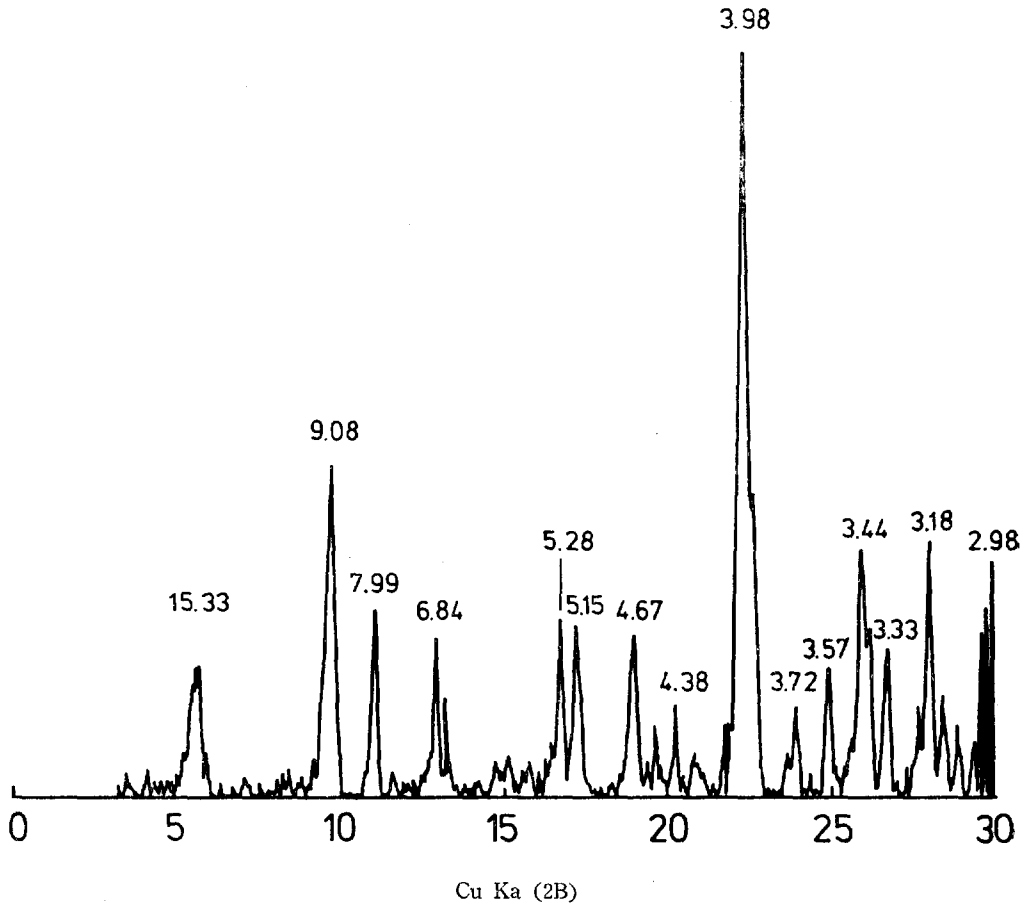


Fig. 3. X-ray diffractogram of natural zeolite.

振盪機로 2時間 振盪시켜 靜置하였다. 그 上澄液을 東洋濾紙 No. 5B로 濾過하여 Atomic Absorption Spectrophotometer(Perkin Elmer 303)로 濾液中の 重金屬을 定量하였으며 吸着量은 添加濃度와 平衡濃度와 의 差로서 算出하였다.

3. Column 透過實驗

Column 透過實驗을 위해서 Fig. 4와 같은 裝置를 製作하여 使用하였다.

두께 2mm, 內徑 5cm인 PVC pipe를 20cm 되게 切斷하여 유리관(φ 2mm)을 끼운 고무마개로 Column의 下部를 막고 그 위에 Glass wool을 1.5cm 두께로 깔았다. 그 위에 一定量의 試料를 충전한 다음 最上部에 東洋濾紙(No. 2) 一 枚을 덮고 10ppm의 Cd, Cu, Zn 溶液 및 이들을 各 各 10ppm씩 含有하는 混合溶液 1,000ml를 15±1ml/min의 速度로 透過시켰다. 透過된 重金屬溶液을 100ml씩 分劃採取하여 劃分別로 重金屬含量을 測定하였다.

結果 및 考察

1. 吸着等溫曲線

試料 500mg에 各 濃度別 重金屬溶液 50ml를 添加하여 2時間동안 反應시킨 후 平衡溶液의 重金屬濃度와 吸着된 重金屬量間的 吸着等溫曲線을 구한 結果는 Fig. 5와 같았다.

平衡濃度가 增加함에 따라 吸着量은 增加하는 傾向을 보였으며 Zeolite가 活性炭보다 더 많은 量의 重金屬을 吸着하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 Zeolite는 活性炭보다 더 큰 CEC를 保有하고 있으므로 Zeolite의 吸着量이 많았다고 思料된다. 粘土鑛物에 의한 重金屬의 吸着은 表面의 性質 特히 CEC가 클수록 많은 量의 重金屬을 吸着한다고 한 Shuman의 結果⁹⁾와 一致한다. 本 結果를 Freundlich式¹⁰⁾에 適用시켜 吸着常數 K와 1/n을 구한 結果는 Table 3과 같았다.

Freundlich 式은 $x/m=KC^{1/n}$ 로서, 이것을 直線式으로

Table 3. Linear regressional analysis of the amount of heavy metal adsorption by Freundlich equation

Metal	Sample	1/n	K	r
Zn	Zeolite	0.4529	22.7741	0.8776**
	Activated carbon	0.0310	2.7906	0.4369
Cu	Zeolite	0.1268	59.4849	0.8959**
	Activated carbon	0.0395	5.8506	0.9404**
Cd	Zeolite	0.2047	18.7672	0.9612**
	Activated carbon	0.0379	2.7221	0.9655**

** Significant at 1% level

다.^{21, 22)} 이로부터 미루어 볼 때 Table 3에서 Zeolite는 1/n의 값이 0.12~0.45이므로 重金屬을 效果的으로 吸着하는 物質이라 判斷되며 또한 K값은 Zeolite가 18.77~59.48로서 活性炭의 2.72~5.85보다 훨씬 높으므로 Zeolite가 活性炭보다 더 强하게 重金屬을 吸着하는 것으로 여겨진다. 또한 天然 Zeolite의 價格(5,000 원/ton)은 活性炭의 價格(16,500 원/10kg)에 비하여 低價이기도 함으로 廢水處理 吸着劑로서의 利用 可能性을 示唆해 주고 있다.

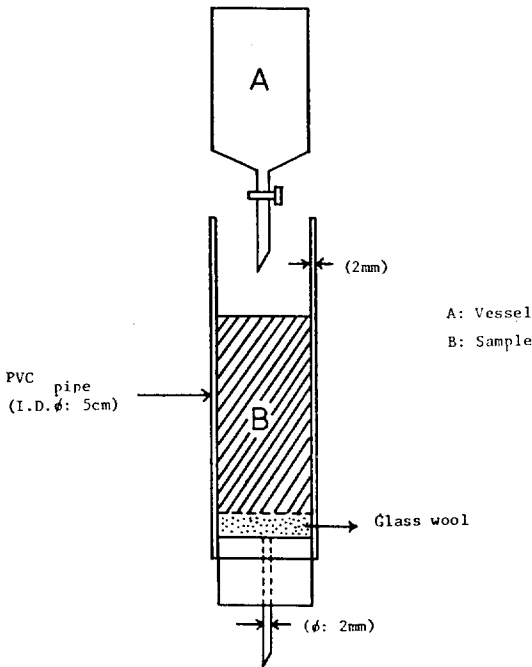


Fig. 4. Schematic diagram of sample column for percolation experiment.

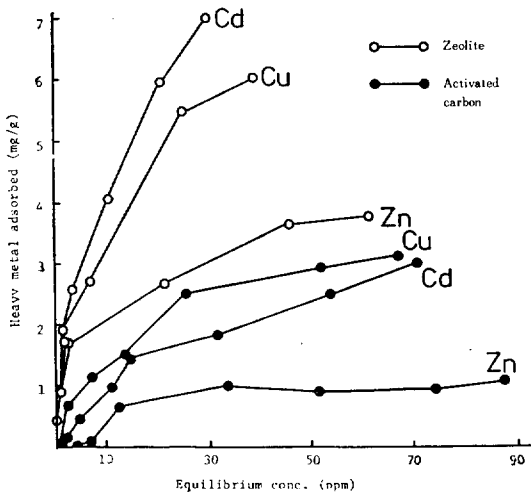


Fig. 5. Isothermal curves of heavy metal adsorption by natural zeolite and activated carbon.

로 表現하면 $\log x/m = \log K + \frac{1}{n} \log C$ 가 된다(x/m : 吸着된 重金屬의 量(mg/g), C : 吸着平衡濃度(mg/l), $K, \frac{1}{n}$: Freundlich吸着常數). 一般的으로 吸着等溫曲線의 Freundlich吸着常數 $\frac{1}{n}$ 이 0.1~0.5일 경우에 吸着은 效果的이며 2 이상일 경우에는 吸着이 매우 어렵

2. 粒徑別 吸着

Zeolite와 活性炭을 0.5~1.0mm, 1.0~2.0mm, 2.0~4.0mm의 粒徑으로 篩別하여 Column內에 충전시킨 후 重金屬溶液을 透過시킨 結果는 Fig. 6과 같았다.

單一溶液 및 混合溶液 共히 Zeolite가 活性炭素보다 더 많은 量의 Zn을 吸着하였으며 Cu 및 Cd도 같은 傾向이었다. 이는 Zeolite가 活性炭보다 CEC가 크고 置換性陽이온의 含量이 많았기 때문으로 思料된다. 또 混合溶液보다 單一溶液에서 더 많은 量의 重金屬이 吸着되었다. 이는 混合溶液中에 共存하는 이온間의 競爭 吸着 때문으로 思料되며 重金屬이온別 吸着量은 Zn < Cd < Cu의 順이었다. 同一試料에 있어서 粒徑別 重金屬의 吸着量은 粒子가 작을수록 增加하는 傾向이었으며 이는 CEC와 反應表面積의 差異때문으로 思料된다.

Zeolite에 의한 이온의 吸着現象은 境膜擴散, 細孔擴散 및 置換吸着의 順序로 이루어 지는데¹³⁾ 粒徑이 작은 Zeolite는 重金屬이온과 接觸할 수 있는 面積이 넓고 細孔擴散의 時間이 단축될 수 있는 反面에 粒徑이 큰 Zeolite는 相對的으로 擴散 및 吸着이 일어나는 時間이 오래 걸리기 때문으로 思料된다.

한편 Zeolite의 粒徑이 0.5mm 以下의 경우는 透過

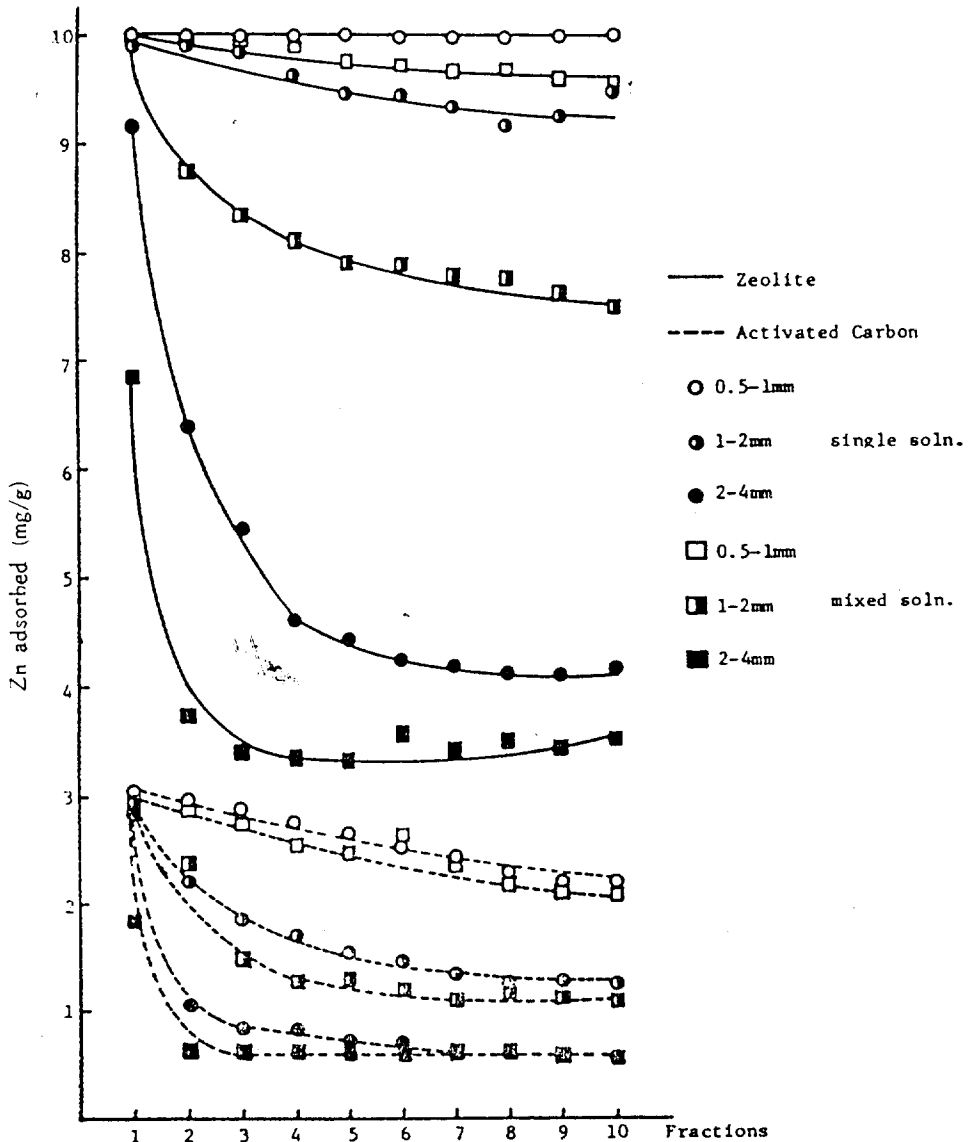


Fig. 6. Effect of particle size on Zn adsorption in single and mixed solution.

상태가 극히 不良하고, 2mm 以上の 경우는 透過速度가 너무 빨라서 Zeolite 와 重金屬사이의 吸着反應時間이 不足하기 때문에 廢水中 重金屬 除去劑로서는 不適合하였다. 따라서 重金屬廢水 處理劑로서의 Zeolite 의 粒徑은 0.5~2mm 의 畫分이 가장 效果의 일 것으로 判斷된다.

3. 流速別 吸着

粒徑 1.0~2.0mm 의 試料를 Column 에 충전시킨 다음 重金屬溶液의 透過速度를 10±1ml/min, 20±1ml/min, 30±1ml/min 으로 調節하여 透過液中的 重金屬

含量을 測定한 結果는 Fig. 7과 같았다.

透過速度에 關係없이 Zeolite 에 의한 Zn 의 吸着量이 活性炭에 비하여 많았으며 透過速度가 增加할수록 Zeolite 에서는 吸着量이 크게 減少하였으나 活性炭에서는 比較的 減少幅이 적었다. 이러한 結果는 Cd 및 Cu 에서도 같은 傾向이었다. 이는 透過速度가 빠른 경우 重金屬이온이 Zeolite 의 微細孔洞 內로 충분히 침투할 수 없었기 때문으로 보이며 이에 비해서 活性炭은 Zeolite 보다 훨씬 큰 孔隙들이 잘 發達되어 있어^{14,15)} 透過速度의 變化에 따른 吸着量의 變化幅이 적은 것으로 思料된다. 이러한 結果는 混合溶液에서도 單一溶

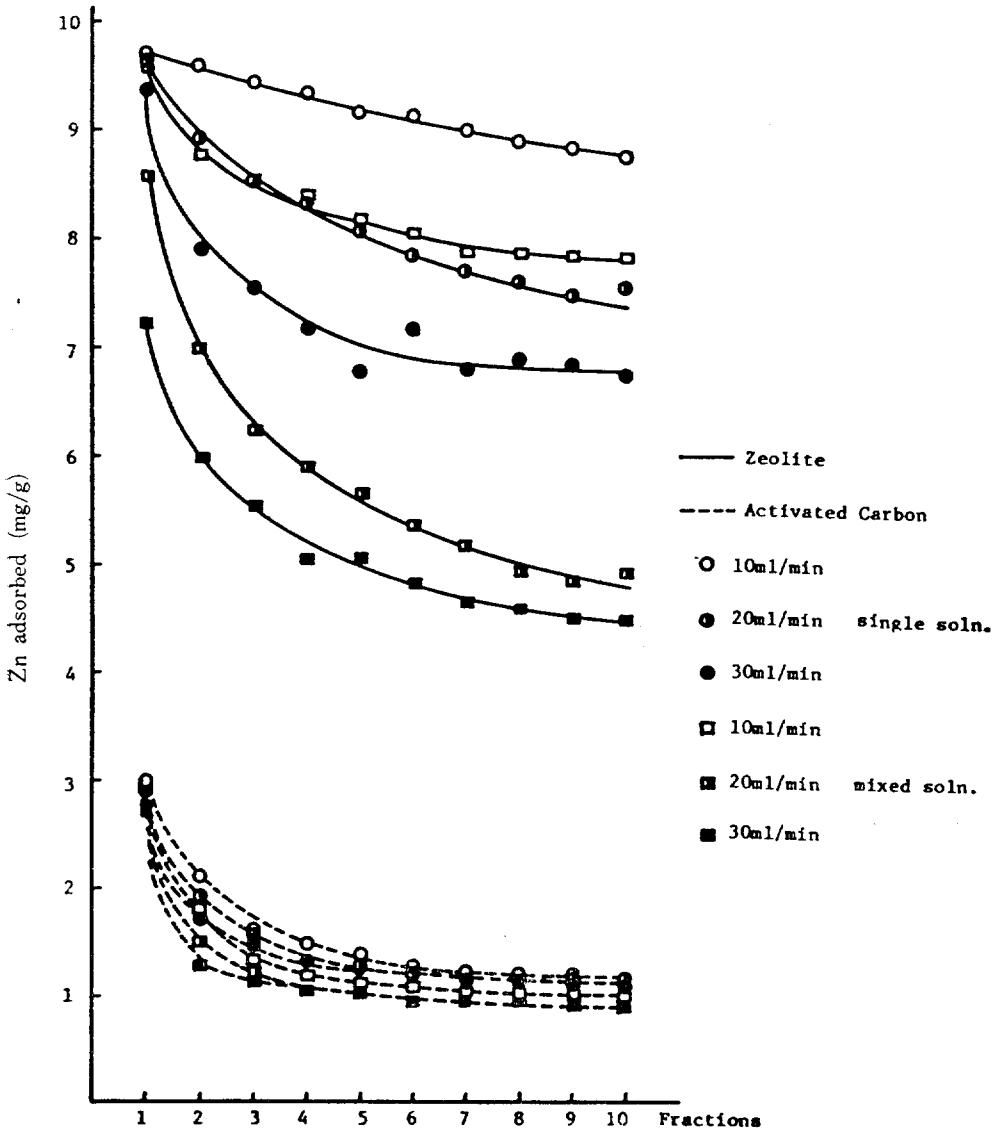


Fig. 7. Effect of percolation velocity on Zn adsorption in single and mixed solution.

液과 같은 傾向이었으며 混合溶液에서 이온간의 吸着量은 $Zn < Cd < Cu$ 의 順이었다.

以上の 結果를 綜合하여 考察해 보면 天然 Zeolite는 活性炭에 比하여 重金屬 吸着能이 우수하고 經濟性을 考慮할 때 價格이 低廉하다는 점에서 廢水中에 含有되어 있는 重金屬의 除去劑로서 實際的인 利用이 可能하다고 判斷된다.

要 約

廢水中 重金屬의 除去劑로서 天然 Zeolite의 利用可

能性을 調査하기 위하여 活性炭을 對照로 하여 吸着實驗 및 Column 透過實驗을 한 結果는 다음과 같았다.

Freundlich 吸着常數 $\frac{1}{n}$ 값이 0.12~0.45, K 값이 18.77~59.48 인 것으로 보아 天然 Zeolite는 活性炭 보다 더 効果的인 重金屬 吸着劑였다.

同一한 粒徑, 同一한 透過速度에 있어서 天然 Zeolite는 活性炭보다 더 많은 量의 重金屬을 吸着하였다. 粒子가 작을수록 吸着量은 增加하는 傾向이었으며 廢水中 重金屬 吸着劑로서의 最適粒徑은 0.5~2.0mm 畫分이었다. 重金屬溶液의 Column 透過速度가 느릴수록 또 混合溶液에서 보다 單一溶液에서 더 많은 量의 重金屬

이 흡착되었다. 混合溶液內에서 重金屬의 吸着量은 $Cu > Zn > Cd$ 의 順이었다.

參 考 文 獻

1. Allen, S.E. (1974) : *Chemical analysis of ecological materials*, Blackwell Scientific Pub., Oxford, p. 10.
2. Purves, D. (1977) : *Trace element contamination of environment*, Elsevier Scientific Pub. Co., Oxford, p. 171~175.
3. 産業公害研究所(1983) : 環境關係法規, 産業公害研究所, 서울, p. 1-1~1-217.
4. Marshall, S. (1974) : *Pollution detection and monitoring handbook*, Noyes Data Corp., U.S. A., p. 113~119
5. 金東文, 金秀生(1980) : 廢水處理, 産業公害研究所, 서울, p. 109~112.
6. 金鍾煥, 文熙壽, 柳長漢, 金容旭(1981) : 三紀層地域 沸石 및 벤토나이트, 酸性白土鑛床研究, 韓國動力資源研究所 調查報告書, 10, 105.
7. 崔 炬, 金鼎濟, 申榮五(1985) : 土壤學實驗, 螢雪出版社, 大邱, p. 1~110.
8. Black, C.A. (1965) : *Method of soil analysis*, Agronomy No. 9(Part 1), Am. Soc. Agron. Inc., Madison Wisconsin, U.S.A., p. 671~770.
9. Shuman, L.M. (1977) : Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 703.
10. Freundlich, H. (1926) : *Colloid and capillary chemistry*. Translated from the third German edition by H. Stafford Hatfield, Methuen Co., Ltd., London.
11. 矯本昭雄, 藤岐尚美(1974) : 水處理技術, 15, 37.
12. 炭素材料學會編(1976) : 活性炭, 講談社, 東京, p. 54~72.
13. 慶伊富長(1965) : 吸着, 共立全書, 東京, p. 151~164.
14. Hassler, J.W. (1970) : *Activated carbon*, Chem. Pub. Co., New York, p. 1~122.
15. Mattson, J.S. and Mark, H.B., Jr. (1971) : *Activated carbon: Surface chemistry and adsorption from solution*, Marcel Dekker Inc., New York, p. 1~8.