

가열 및 화학처리된 천연 제올라이트의 계면활성제 수용액 내에서 Cu(II) 흡착특성

선 일 식 · 김 박 길

한국화학시험연구원

(1996년 2월 14일 접수, 1996년 8월 12일 채택)

Adsorption Characteristics of Cu(II) in the Presence of Surfactants on Natural Zeolites Treated Chemically and Thermally

Y. S. Sun and P. K. Kim

Korea Testing and Research Institute for Chemical Industry, Seoul 150-038, Korea

(Received February 14, 1996, Accepted August 12, 1996)

요 약 : Clinoptilolite형 천연 제올라이트를 가열처리하거나 화학적 처리를 한 후 pH가 조정된 계면활성제 수용액에서 Batch법으로 Cu(II)의 흡착실험을 하여 각각의 처리에 따른 흡착성능 실험에 대해 비교하였다. 400°C 이상에서 가열처리된 천연 제올라이트는 XRD 등의 분석 결과, 제올라이트의 주 결정구조가 붕괴되어 양이온 교환능력(Cation Exchange Capacity)이 감소하며 흡착능도 저하되었다. 수용액의 pH가 산성인 경우 가열처리 및 화학처리한 제올라이트에서 Cu(II)의 흡착은 전반적으로 감소하였으나 NaOH 및 NaCl로 처리했을 때의 흡착능은 증가하였다. 음이온 계면활성제, LAS 수용액에서 Cu(II)의 흡착율은 처리방법 및 pH에 따라 증가 또는 감소하였고 비이온 계면활성제, POE AE 수용액에서 pH에 따른 흡착율의 변화는 미세하였다.

Abstract: Natural zeolites which were known to occur in sedimentary clinoptilolite, were treated by thermal and chemical methods, and their adsorption characteristics of Cu(II) were studied. Analyses by FT-IR, S. E. M, TGA/DSC, and XRD showed that the adsorption capacity of Cu(II) on the zeolite decreased gradually at the temperatures of above 400°C. The zeolites, which treated with NaOH and NaCl, show higher absorptivity in acid solution. The adsorption rate of Cu(II) in the presence of surfactants(LAS, POE AE) on the thermally or chemically treated zeolites varied depending on pH, anion or nonion surfactants.

1. 서 론

천연 제올라이트는 세계적으로 널리 분포하는 천연 자원이며 3차원 망목상(Network)으로 산소원자 하나를 공유하는 (Si,Al)O₄의 Tetrahedral 구조를 갖는 Clinoptilolite형 광물로서 양이온의 선택적 교환능력(C.E.C; Cation Exchange Capacity)을 갖고 있다.

이러한 독특한 성질로 인해 정수처리제, 폐수처리제, 기체흡수제, 농업용 토양개질제 및 석유화학공업의 촉매 등의 각종 산업 및 공업적 용도로 널리 사용되어 오고 있으며 최근에 개발된 천연 제올라이트의 이용에 대한 관심이 증가되어 왔다[1-3].

천연 제올라이트의 화학적 조성은 Na, K의 알칼리 금속, Ca, Mg 등의 알칼리 토금속류 및 결정수인 물

분자(H₂O)가 제올라이트중의 주성분으로서 존재하는 저밀도의 Aluminosilicate 형태이다. 천연 제올라이트의 종류는 약 40여 종이며 이중 경제성과 이용성이 높은 것은 Analcime, Chabazite, Clinoptilolite, Mordenite, Heulandite, Stilbite 등이며 이 중에 Clinoptilolite는 제3기 시대의 변성 응회암상에 풍부하게 들어 있고 우리나라를 포함하여 세계적으로 매장량과 산출량이 가장 많다[4-5].

천연 제올라이트는 건조시 10~20%의 수분을 흡수하고 수용액중의 양이온 교환능력과 기체 흡착능력을 갖고 있는데 이는 미세한 기공구조를 갖는 Molecular Sieve의 특성과 결정격자 중에 존재하는 Na⁺, K⁺ 등의 양이온에 의한 이온교환 특성에 기인하는 것으로 최근 보다 효과적인 이용방법을 위해 폐수처리 및 중금속 회수를 목적으로 하는 중금속 흡착시 천연 제올라이트를 물리화학적 합성처리에 의해 개질한 후 처리 효율을 증가시킬 수 있다[6].

한편, 1892년 일본의 와타요시세 강유역의 논 토양의 구리오염은, 구리광산의 폐수가 관개용수에 유입되어 벼에 축적된 후 수확이 감소하거나 고사하게 되었는데 이는 구리가 공해의 원점으로 일컬어진 이후 인체에 대한 맹독성이 강한 물질로 알려져 있다.

국내에서도 구리 및 구리화합물들은 PCB(Printing Circuit Board) 제조 등의 전자산업, 도금 및 비철합금분야에 공업적으로 광범위하게 사용된 후 수계에 배출되고 있으며 이에 대한 제거방법은 일반 폐수처리장의 중금속 처리방법과 마찬가지로 화학적 응집법, 활성탄흡착법 등을 사용하고 있다.

따라서 하수 및 폐수에 포함된 구리를 화학적으로 처리하기 위한 목적으로서 경북 구룡포읍 대보리에서 산출되는 천연 제올라이트를 가열처리 및 HCl, NaOH 그리고 NaCl 등에 의한 화학처리법 등으로 구조를 개질시켜 중금속 흡착능력이 우수하고 폐기시 중금속용출 등의 2차오염이 낮은 제올라이트를 합성하여 중금속처리제로서의 사용가능성을 제시하고자 한다.

그리고 폐수처리장에서 중금속을 처리하는 경우 세정제 등이 함유되어 발포현상을 일으키거나 표면장력이 저하되는 경우가 있는데 이들의 주성분은 음이온 및 비이온 계면활성제들로서 폐수처리의 장애요인이 되고 있다.

이와 같이 대표적인 공업용 음이온 계면활성제인 Linear Alkylbenzene Sulfonate(LAS)와 비이온 계면활성제인 Polyoxyethylene Alkylether(7mol) 등을

대상으로 수용액내에서 표면장력의 저하에 따른 천연 제올라이트의 Cu(II) 흡착율을 측정하고 중금속과 계면활성제가 공존하는 구리함유 폐수에서 가열 또는 화학처리된 천연 제올라이트의 최적 사용조건을 검토하기 위해 수용액의 pH, 천연 제올라이트의 화학처리 방법 및 가열처리 온도 등을 대상으로 각각 비교 실험하였다.

2. 이 론

액체상으로부터 고체상으로의 흡착현상은 흡착질과 흡착제 표면과의 물리화학적 결합력에 의해 일어나며 제올라이트에 의한 중금속의 흡착기구에 관해서는 Oden *et al*[7], Boyd[8], 植田[9] 등에 의해 Freundlich 흡착등온식으로 해석되어 왔다. 제올라이트의 흡착성능은 흡착제의 표면특성, pH 등에 따라 민감하게 작용하기 때문에 중금속의 흡착은 제올라이트의 표면을 구성하고 있는 기능기(Functional group)에서 이온교환에 의한 흡착이 일어나는데, 일반적으로 액상중의 금속이온이 고상으로의 흡착되는 흡착능과 반응기구를 검토하기 위하여 1차반응식인 Freundlich 흡착등온식으로 표현하고 있다[10].

즉, Freundlich 식 : $q = kc^{1/n}$

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

여기에서,

q : 흡착제 g당 흡착질의 양(mg/g 또는 g/g)

c : 흡착 평형시 용액 중의 흡착 물질의 농도(mg·cm⁻³ 또는 g·cm⁻³)

k, 1/n : 임의의 실험적 parameter

이 식에서 흡착제의 흡착용량에 가장 큰 영향인자는 비표면적, 양이온 교환능력, 미세공의 크기 및 분포, 흡착질의 농도와 반응온도, 제거성분의 선택도 등이며 k값이 큰 경우 흡착제의 흡착능이 높고, 1/n의 값이 0.5 이하일 경우에만 흡착제로서 실용성이 있으며 특히 0.1~0.5일 때 흡착이 양호하게 일어나지만 이 값이 2 이상에서는 흡착이 일어나기 어렵다[11].

3. 실험

3.1. 시료

본 실험에서는 경북 구룡포읍 대보리에서 산출되는 Clinoptilolite형 천연 제올라이트를 이온교환수로 세

Table 1. Description of Zeolite Sample

Species	Clinoptilolite
Occurrence	Guryongpo-Daebo
Locality	
Deposit type	Berial diagenetic
Framework	Alumino-Silicate
Physical characters	Beige to greysh color, flaky fracturing
Associated minerals	Cristobalite, Quartz, Feldspar, Smectite
Typical unit cell contents	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Variations	$\text{Na} + \text{K} > \text{Ca} + \text{Mg}$; $\text{Si}/\text{Al} = 4.6$ $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 4.5$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{NaO} + \text{MgO} = 20.5(\%)$
System[4]	Monoclinic, $a = 7.41$, $b = 17.9$, $c = 15.85$, $\beta = 91^\circ 29'$
Habit	Tabular, Lamella or platy
Specific gravity	2.17
Optical properties[4]	Biaxial(-), $\alpha = 1.476$, $\beta = 1.479$, $\gamma = 1.479$
Properties	<ul style="list-style-type: none"> • Channels with water, exchangeable cation • Ion exchange at low temperature (100°C at most) • Adsorption of Heavy metals and Ammonium ion

정한 후 실온에서 건조하여 Helium-Neon 632nm에서 Laser radiation법으로 분석했을 때 평균입도 (Mean particle size)가 $14\mu\text{m}$ 이며 $90\mu\text{m}$ 이하 통과분의 분말을 시료로 사용하였다.

이 천연 제올라이트의 일반 물리화학적 데이터는 Table 1과 같고 실험에 사용한 시료는 다음의 방법에 따라 각각 처리하였다.

3. 1. 1. 가열처리 시료의 조제법

천연 제올라이트를 100°C 전기로에서 1시간 동안 건조시키고, 각각의 온도에서 2시간 소성을 시킨 후 테시케이터에 방냉하여 보존하였다. 단, 110°C 에서의 가열처리는 환풍 건조기에서 행하였다.

Table 2. The Operating Conditions for XRD Measurements

Range	$2\theta : 5^\circ \sim 40^\circ$
Target($\lambda = 1.542\text{\AA}$)	Cu $K\alpha$
Voltage-Current	30kV-30mA
Slit	$1^\circ - 0.15\text{mm} - 1^\circ$
Scanning Speed	10deg/min

3. 1. 2. 화학처리 시료의 조제법

화학처리는 HCl, NaCl, NaOH 처리 및 NaOH 가열처리를 하였다.

HCl 처리, NaOH, 처리시료는 각각 3M HCl용액, 10(w/v%) NaOH용액을 사용하였고 NaCl 처리시료는 포화 NaCl 수용액 500ml에 천연 제올라이트 10g을 넣고 실온에서 24시간 교반하여 진공흡인 여과후에 탈이온수로 세정하고 110°C 환풍 건조기에서 건조한 후 시료로 사용하였다.

NaOH 가열처리 시료는 천연 제올라이트 10.0g을 5M NaOH 용액 200ml에 넣고 환류냉각기가 부착된 삼각플라스크를 이용하여 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 항온수욕 중에서 24시간 가열처리를 하여 흡인여과 후 탈이온수에 씻고 110°C 환풍 건조기에서 건조한 시료를 사용하였다.

3. 2. 구성 광물의 화학 및 구조분석

화학적 성분 분석은 KS L3120 및 유도결합플라즈마(ICP; Labtam 8440, Australia)에 따라 분석하였고 결정구조 분석은 X선회절 분석장치(X-ray diffractometer; Rigaku D/MAX-B, Japan)를 이용하여 분말법에 의해 각 처리에 따른 조제시료의 결정구조의 변화를 비교분석하였다. X선회절 분석조건은 Table 2와 같다.

3. 3. 적외선 분석

제올라이트 분말 시료를 KBr wafer법의 FT-IR (Bruker IFS 66, Germany)에 의한 Spectrum을 분석하였다.

3. 4. 전자현미경 관찰

2.1에서 조제한 천연 제올라이트 결정의 관찰에서는 주사형 전자현미경(SEM : Leica Electroscan 440, England)을 이용하였다. 시료의 표면은 증기금(Gold vapor)흡착후 관찰하였다.

Table 3. Samples of Wastewater

Wastewater	Reaction conditions
Cu(II)* 10ppm 200ml	Zeolite 0.5g of sample, 20°C, 130rpm, 30min where, pH 1, 3, 5, 7, respectively.
{Cu(II) 10ppm + LAS** 20ppm} 200ml	
{Cu(II) 10ppm + POE AE(7m ^{oi})*** 20ppm} 200ml	

* CuSO₄·5H₂O

** Linear Alkylbenzene Sulfonate-Na(Anionic surfactant)

*** Polyoxyethylene Alkylether(7m^{oi})(Nonionic surfactant)

3. 5. 시차열/열중량분석(DSC/TGA)

각각의 제올라이트 시료에 질소를 Purge하여 10°C/min으로 900°C까지 열분석계(Thermal analyst 2100; TA Instrument, U.S.A.)로 측정하였다.

3. 6. 양이온 교환용량의 측정

양이온 교환용량(Cation Exchange Capacity; CEC)은 Schllönberger-Simon[12]의 방법에 따라 각각의 제올라이트 시료를 CH₃COONH₄에 침적하여 교환성 양이온(Na, K, Ca, Mg)을 NH₄⁺로 교환한 후 KCl 용액을 통과시켜 NH₄⁺를 K⁺로 재치환하는 방법으로 양이온 교환용량을 측정하였다.

3. 7. 흡착실험

Table 3과 같이 음이온 계면활성제(LAS)와 비이온 계면활성제(POE AE)의 수용액에 각각의 pH에서 조정된 Cu(II)용액 200ml에 2.1에서 조제된 천연 제올라이트 일정량을 첨가하고 항온진탕기로 교반(25°C, 150rpm, 30min)한 후 흡인여과를 하고, 거른액 중에 잔존하는 Cu(II) 농도를 유도결합 플라즈마(ICP)로 측정하는 방법으로 흡착전후의 Cu(II) 농도차로부터 천연 제올라이트에 의한 Cu(II)의 제거율을 구하였다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. X선회절 및 FT-IR에 의한 결정구조 변화

미처리된 천연 제올라이트 및 2.1.1에서 제조된 가열처리 시료의 대표적인 X선 회절패턴을 Fig. 1에

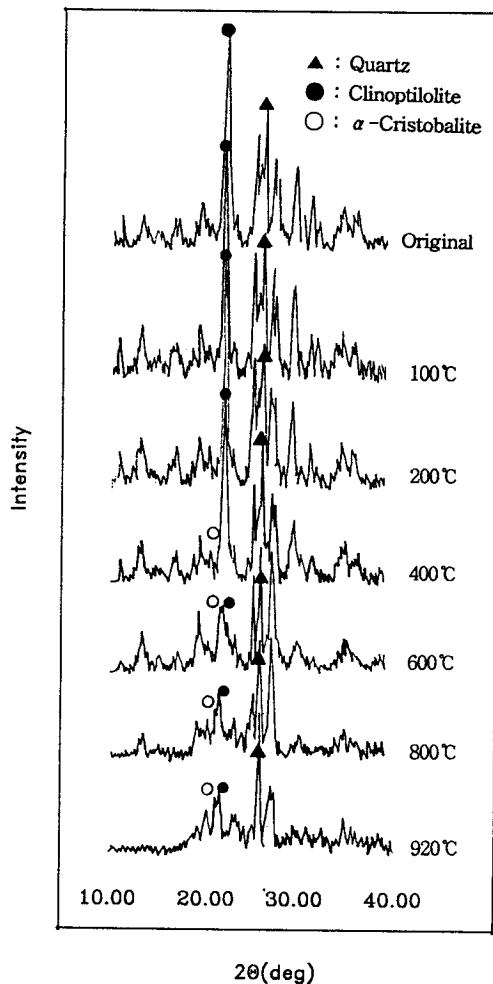


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of heated zeolite samples at various temperatures.

표시하였으며 본 실험에 사용된 천연 제올라이트는 Clinoptilolite광물을 주성분으로 하고 그의 장석, 석영, Crystobalite 등의 조암광물을 다소 함유하고 있다. 가열처리 시료는 400°C 이상에서 결정구조가 붕괴되었으며 900°C에서 Clinoptilolite의 회절선은 소멸되어 나타나지 않았다. Fig. 2는 3.1.2에 따라 화학처리된 시료의 X선 회절패턴을 나타내었는데 HCl로 처리된 제올라이트 시료의 결정구조에서는 뚜렷한 변화는 없고 전체적인 X선 회절강도는 낮아 내산성이 약하다는 것을 알 수 있었다. 한편, Hiroki M. *et al.* [13]은 Clinoptilolite를 주 구성광물로 하는 천연 Zeolite를 NaOH 수용액에서 가열처리했을 때 Clinopti-

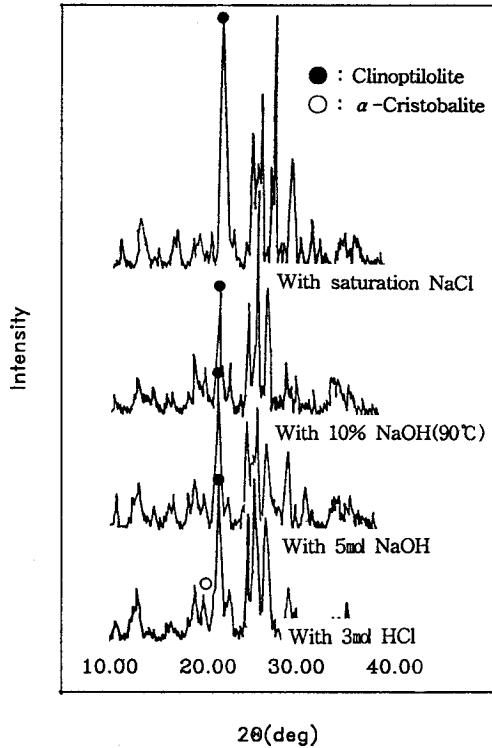


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of zeolite samples treated chemically.

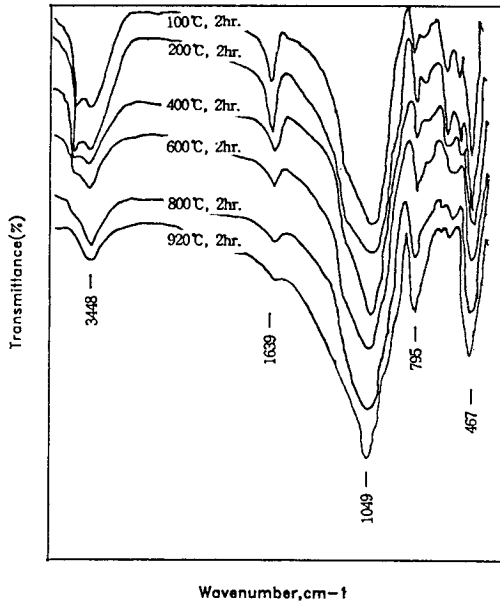


Fig. 3. FT-IR spectra of heated zeolite samples.

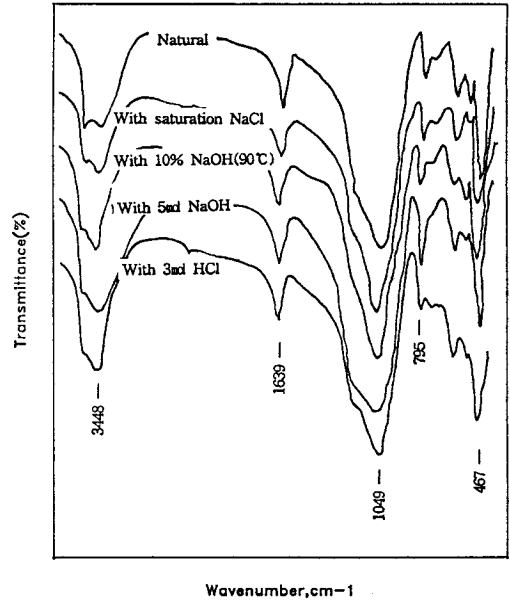


Fig. 4. FT-IR spectra of zeolite samples treated chemically.

lolite 중의 SiO₂가 용출되어 NaOH의 Na⁺가 Hydroxy Sodalite의 결정생성에 기인하는 것으로 추정하고 있으나, 본 실험에서는 XRD 분석결과 천연 제올라이트의 Sodalite로의 변형은 확인되지 않았다.

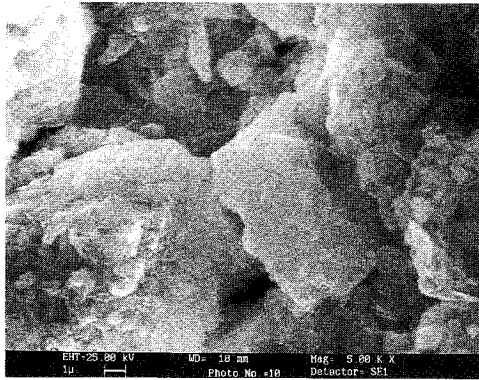
NaCl 처리에서는 2θ가 22.3에서 천연 제올라이트 및 다른 화학적 처리시료에 비해 높은 Intensity를 나타내었다.

한편 Fig. 3에 나타난 적외선 Spectrum에서 가열 처리된 제올라이트는 가열처리 온도가 증가할수록 3460cm⁻¹의 Silanol hydroxy peak가 제올라이트의 결정 격자내에서 감소하는 결과를 나타내는 것이다.

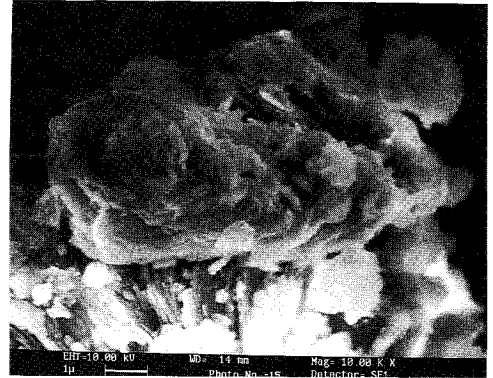
Fig. 4에 나타난 화학처리 시료에서는 천연 제올라이트와 같이 Internal tetrahedron vibration이 1250-950cm⁻¹에서 Asymmetric stretching, 500-420cm⁻¹에서 Symetric stretching이 나타나지만, 1050cm⁻¹ 부근에서 NaCl 및 HCl 처리시료는 1060cm⁻¹으로 Shift되었는데 이 결과는 Table 5에 나타난 SEM-EDS 분석결과와 같이 제올라이트의 표면에 Al-O 결정층의 Al 농도가 감소하는 것으로 보이는데 이는 Sohn *et al.*[14]에 의한 보고와 일치하였다.

90°C-NaOH 처리시료는 900cm⁻¹이하에서 천연 제올라이트보다 Broad band Spectrum을 나타내었다.

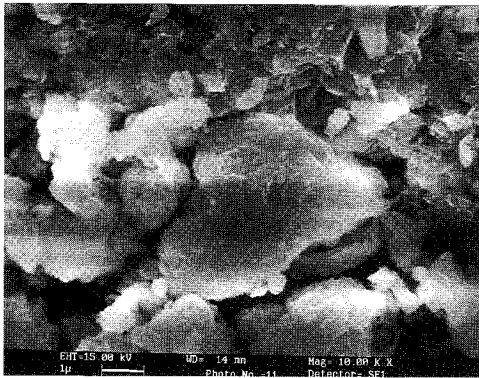
가열처리 및 화학처리된 제올라이트 시료에 대해



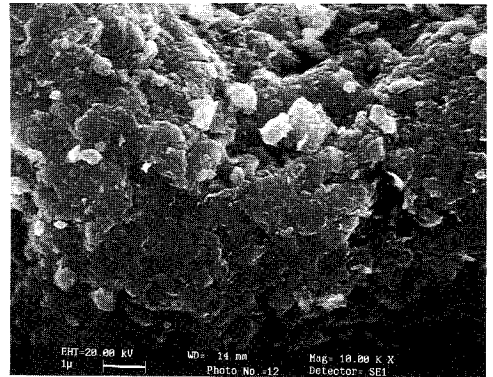
100°C, 2hr. ×5,000



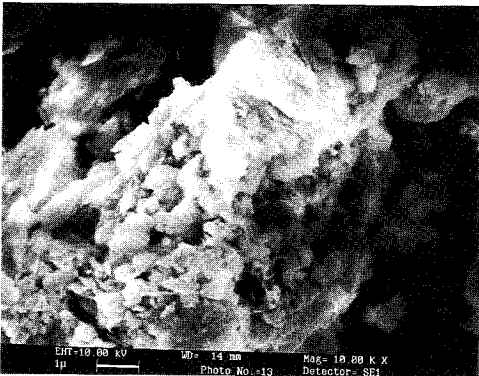
200°C, 2hr. ×10,000



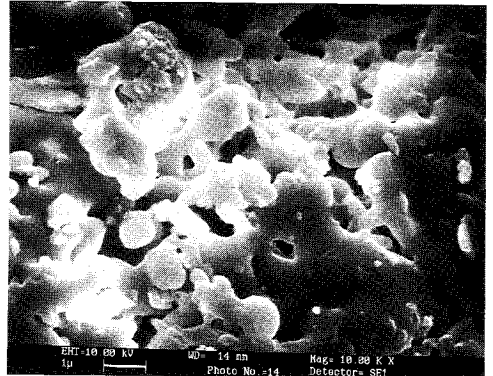
400°C, 2hr. ×10,000



600°C, 2hr. ×10,000



800°C, 2hr. ×10,000



920°C, 2hr. ×10,000

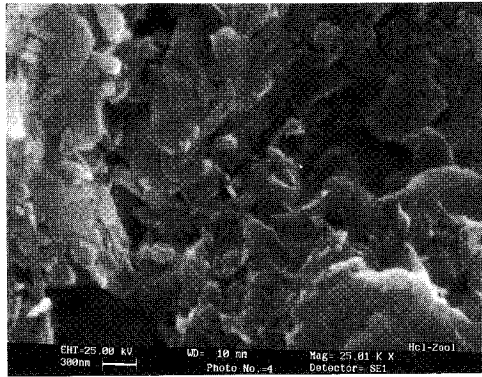
Fig. 5. Scanning electron micrographs of natural zeolite heated at various temperatures.

주사형 전자현미경 사진을 천연 제올라이트의 시료와 함께 Fig. 5, 6에 나타내었다. 300°C 가열처리 시료에서는 Clinoptilolite의 층상결정이 확인되었지만, 600°C 이상에서는 용융이 시작되어 결정구조가 붕괴되기 시작하였고 920°C에서는 용융(Melting)된 상태

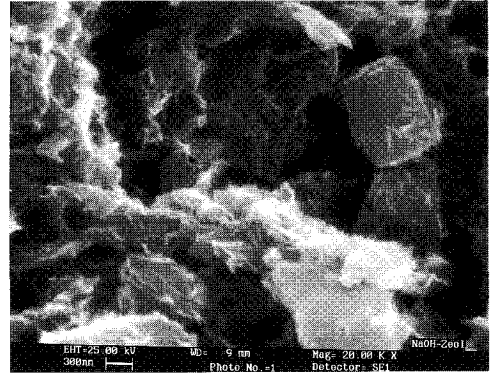
를 나타내었다.

4.2. 시차열/열중량분석

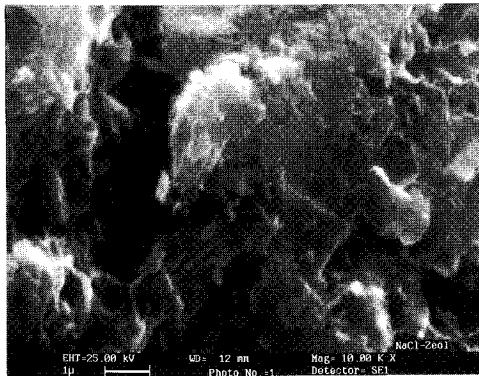
화학처리된 제올라이트의 열분석결과를 Fig. 7, 8과 같이 시차열 분석(DTA)과 열중량분석(TGA)으



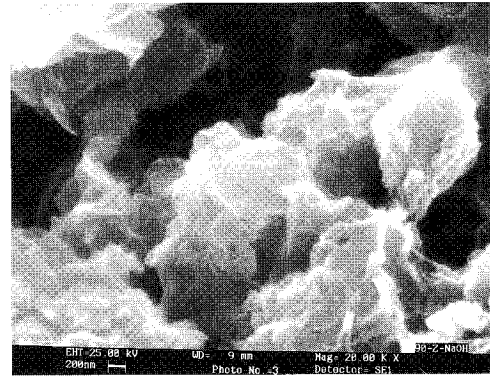
With 5mol HCl, ×25,000



With 5mol NaOH ×20,000



With saturation NaCl, ×10,000



With 10%, NaOH(90°C) ×20,000

Fig. 6. Scanning electron micrographs of natural zeolite treated chemically with NaCl, HCl, and NaOH.

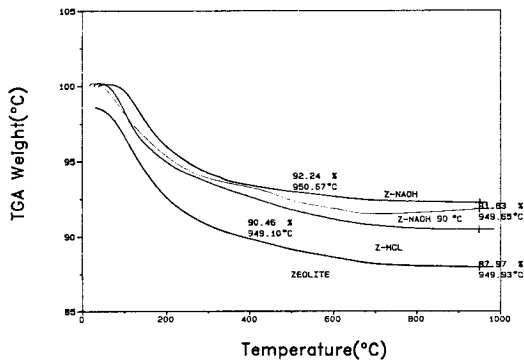


Fig. 7. DTA analysis of chemically treated zeolite.

로 구분하여 나타내었는데 시차열분석에서 모든 시료는 40~80°C에서 제올라이트의 증간수에 의한 흡열 피크(Endothermic peak)를 나타내고 600~700°C에서 결합 결정수에 의한 흡열피크를 보였다.

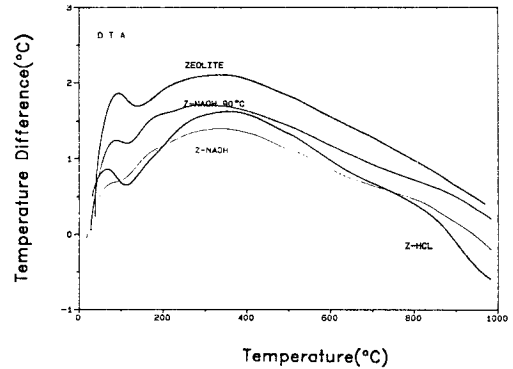


Fig. 8. TGA analysis of chemically treated zeolite.

열중량분석 피크에서는 가열온도가 상승할수록 중량이 감소하면서 500~700°C 사이에서 완만한 중량 감소를 보였으나 천연 제올라이트는 900°C에서 다시 미세한 감소를 보였다. 각 시료를 1000°C까지 가열

Table 4. C.E.C Values of the Natural, Heated and Chemically Treated Zeolites

Samples of zeolite		C.E.C(meq./100g of sample)
Natural		139.5
Heated Temp.(°C) (2hr)	100	144.2
	200	148.9
	400	135.1
	600	100.3
	800	50.5
	920	8.5
Chemically treated	3M-HCl	80.3
	5M-NaOH	235.5
	10%-NaOH(90°C)	320.6
	Saturation NaCl	180.9

하였을 때 중량감소는, HCl-Z(NaCl-Z(100°C-Z(90°C, NaOH-Z(NaOH-Z의 순으로 약 10~12%의 중량감소를 나타내었다.

4.3. 표면 화학분석 및 양이온 교환용량

2.1에서 조제된 천연 제올라이트의 C.E.C의 값을 Table 4에 표시하였다.

본 연구에서 사용한 천연 제올라이트 가열처리후 400°C까지는 C.E.C가 다소 감소하였지만 600°C 이상에서는 큰 폭으로 감소하였는데 이는 4.1, 4.2, 4.3의 결과와 같이 600°C 이상에서는 주요광물인 Clinoptilolite 결정구조가 파괴되어 양이온 교환점이 감소하는 것으로 고려되었다. 한편, 화학처리된 시료에서 HCl 처리 시료의 C.E.C는 크게 감소하였는데 이는 산처리에 의해 제올라이트의 미세공이 증대하고 결정내부의 Na⁺, K⁺ 등이 용출되기 때문에 큰 비표면적이 얻어지는 반면에 낮은 C.E.C를 갖는 것으로 보고되고 있다[15].

일반적으로 Clinoptilolite형 천연 제올라이트에서는 C.E.C가 증가하면 비표면적이 감소하는데 이것은 Smectite계 점토광물 등의 미세공 내부까지 확산되어 질소흡착량이 증대하기 때문에 큰 비표면적이 얻어지는 것으로 알려져 있다. 또한 천연 제올라이트는 미세하고 여러 종류의 지름을 갖는 작은 기공성(Microporosity)으로 HCl 처리와 같은 산처리에 의해 미세공(Micropore)이 증대하는데 SEM-EDS(Energy dispersive spectroscopy, Voyager, Noran, U.S.A.)에

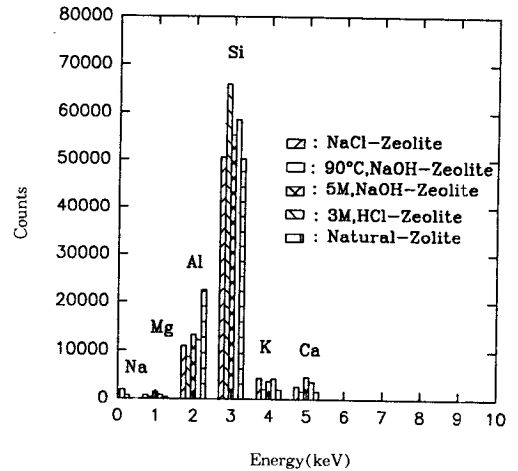


Fig. 9. Net counts measured by SEM - EDS of elements (Na, Mg, Al, Si, K, Na) for the natural and chemically treated zeolites.

의한 시료표면의 화학분석 결과, Fig. 9와 같이 천연 제올라이트에 비해 Na의 Net count는 거의 나타나지 않았고 K는 약 20% 정도 감소하였는데 이것은 HCl 강산성에서 결정내부의 Na⁺, K⁺ 등의 교환성 양이온이 용출[15]되기 때문에 낮은 C.E.C를 나타내는 것으로 고려되었다. NaOH로 처리된 제올라이트의 C.E.C 증가는 NaOH 처리에 의한 교환성 양이온인 Na⁺가 증가하였기 때문이고 NaOH 가열처리 제올라이트에서의 C.E.C는 다른 처리 시료와 비교해서 최대로 나타났다.

4.4. 천연 제올라이트의 Cu(II)흡착 실험

Cu(II) 10mg/ℓ 용액 200ml [Cu(II) 2mg/200ml]에 천연 제올라이트 0.5g을 첨가하고 Cu(II)의 흡착 및 수용액의 pH 영향을 검토하였다.

pH 조정에서는 HNO₃와 NH₄OH를 사용하였고 제올라이트의 첨가량과 pH의 변화량에 따른 Cu(II)제거율을 Fig. 10에 나타내었다.

Cu(II)는 제올라이트의 투여량을 0.5g으로 하였을 때, pH 2.0 이상에서 거의 100% 흡착되었으나 pH 2.0 이하의 강산성 용액중에서의 흡착능은 감소하였는데 이는 pH의 저하에 따른 수용액중의 H⁺가 증가하여 중금속 양이온인 Cu(II)의 흡착보다도 H⁺가 먼저 흡착되거나 많은 농도의 H⁺가 존재하여 금속 양이온이 이온교환될 수 있는 Site에 H⁺가 우선적으

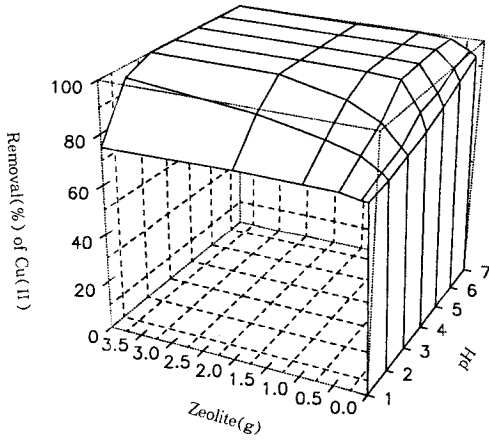


Fig. 10. pH effect on the adsorption of Cu(II) by the natural zeolite.

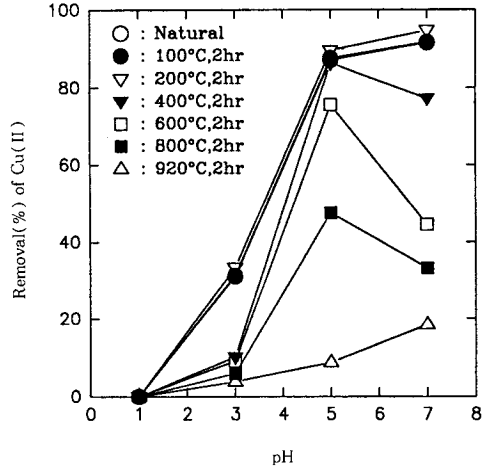
로 흡착되기 때문이며[16], pH 8.0 이상에서는 NH₄⁺가 우선적으로 천연 제올라이트에 흡착되기 때문에 Cu(II)의 흡착율이 낮은 것으로 보고되고 있다[9].

따라서 본 연구에서는 천연 제올라이트의 첨가량에 따른 Cu(II) 제거에 대해서 반응시간 10분 이상, 투여량 0.1g 이상에서 Cu(II)가 거의 100% 흡착되었기 때문에 이후의 실험에서는 흡착시간 10분, 천연

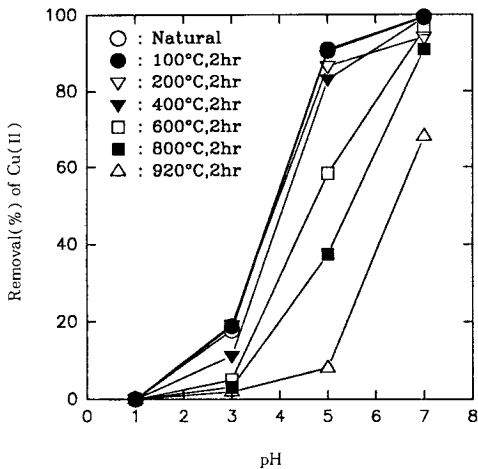
제올라이트 첨가량 0.5g으로 하였다.

4.5. 계면활성제 수용액에서 Cu(II)의 흡착실험

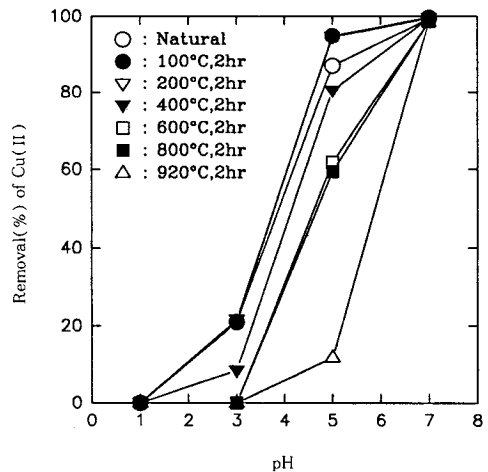
Cu(II) 10(mg/ℓ)을 함유한 시료용액 200ml에 3.1에서 조제된 천연 제올라이트를 0.5g을 넣고 음이온(LAS), 비이온 계면활성제(POE AE)를 20mg/ℓ이 되도록 투입하고 시료용액의 pH를 1.0~7.0으로 조정하여 Batch법에 의해 10분간 교반한 후 Cu



(B)



(A)



(C)

Fig. 11. Removal (%) of Cu(II) by the heated zeolites at various pHs [A; no surfactant, B; LAS (20mg/ℓ), C; POE AE(7mol)(20mg/ℓ)].

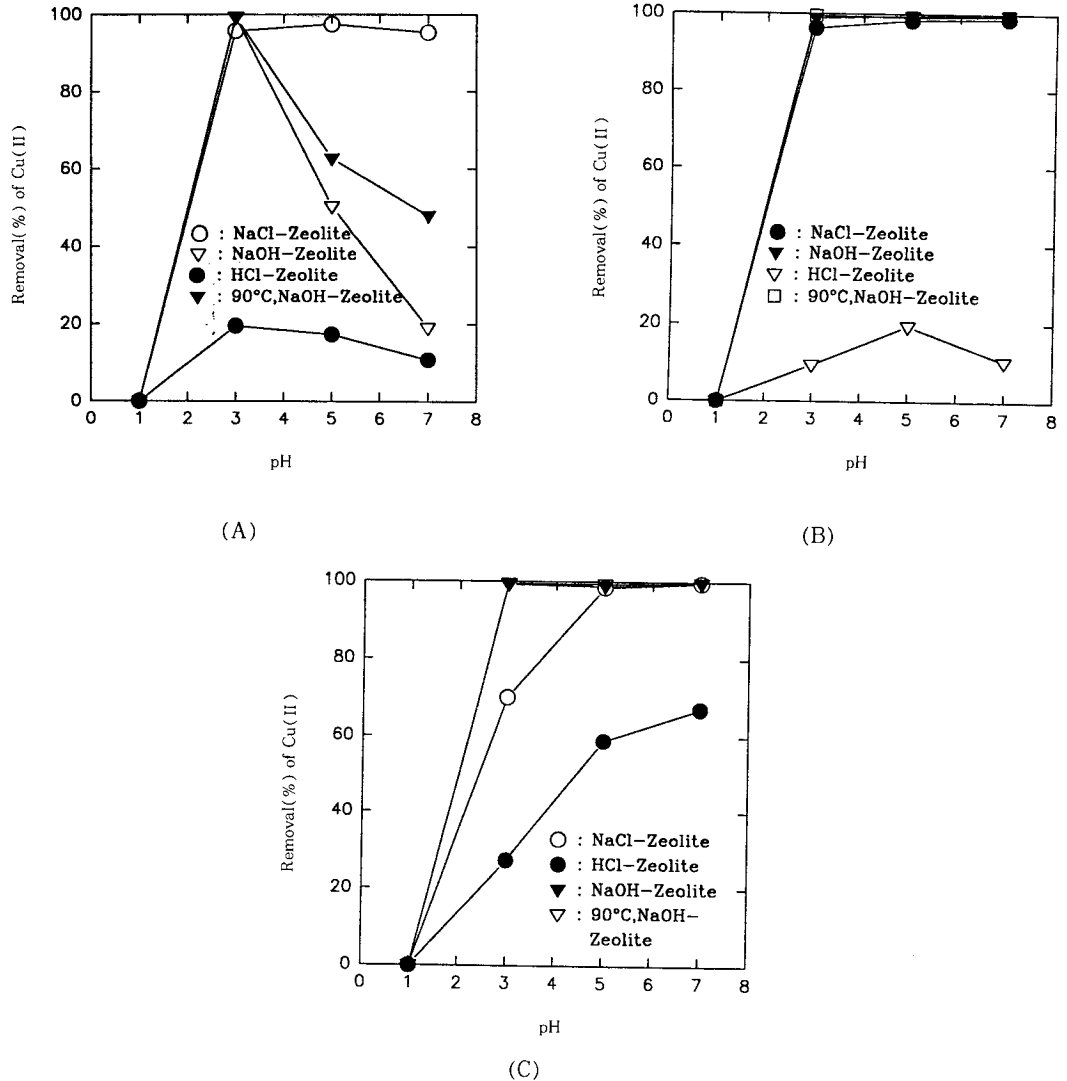


Fig. 12. Removal (%) of Cu(II) by the chemically treated zeolites at various pHs [A; no surfactant, B; LAS (20mg/ℓ), C; POE AE7(mol)(20mg/ℓ)].

(II) 흡착실험을 하였다.

이때의 계면장력은 비이온 계면활성제 수용액에서 pH의 변화와 관계없이 31.0(dyn/cm)이었으나 음이온 계면활성제 수용액에서는 pH 1, 3에서 32.0, pH 5에서 41.5, pH 7에서 51.5(dyn/cm)로 pH가 강하할수록 계면장력은 낮은 값을 나타내었다. 한편 계면활성제가 포함되지 않은 시료를 같은 방법으로 진행하여 계면장력의 저하에 따른 제올라이트의 흡착능력과 비교하였다.

가열처리 시료 및 화학처리된 시료에 Cu(II)가 흡착되어 제거된 결과를 Fig. 11~12에 나타내었고, Freundlich식을 사용하여 실험값으로부터 얻어진 Parameter 및 일정농도의 Cu(II) 용액에 대해 각 제올라이트 1g당 Cu(II)의 흡착량을 Table 5에 나타내었다.

임의의 Parameter인 $1/n$ 은 어느 시료나 0.5 이하였지만 HCl 처리 및 920°C 가열처리 시료는 각각 0.42, 0.34였고, 다른 시료에 비해 흡착능은 낮았다.

Table 5. Freundlich parameters and amounts of Cu (II) adsorbed by zeolite samples

Zeolite samples		1/n	k (g/g)	q (mg/g)
Natural		0.18	0.155	10.8
Heated Temp.(°C) (2hr)	100	0.2	0.170	11.0
	200	0.2	0.157	10.4
	400	0.22	0.095	10.0
	600	0.23	0.096	7.0
	800	0.28	0.033	2.2
	920	0.34	0.017	1.0
Chemically treated	3M-HCl	0.42	0.100	2.4
	5M-NaOH	0.16	0.232	11.9
	10%-NaOH (90°C)	0.13	0.180	11.9
	Saturation NaCl	0.10	0.130	11.8

상수 k값은 가열처리 온도 600°C 이상이 되면 매우 작은 값을 나타내어 흡착능의 저하가 확인되었고 90°C, NaOH 가열처리 시료는 미처리 천연 제올라이트에 비해 높은 흡착값을 보였다.

pH 1에서 천연 및 처리된 제올라이트 시료는 모든 수용액 조건에서 Cu(II) 흡착은 나타나지 않았고, 600°C 이상 가열처리된 제올라이트는 pH 3 이하에서 흡착능은 현저히 감소하였으며 pH 5의 계면활성제 수용액에서는 계면활성제를 포함하지 않은 Cu(II) 수용액보다 흡착능력이 우수하였다. 특히 pH 7인 비이온 계면활성제 수용액에서는 가열처리된 모든 제올라이트가 처리온도와 관계없이 98.5% 이상의 높은 제거율을 보였다.

화학처리된 제올라이트에서는 pH 5 이상에서 음이온 계면활성제 수용액중의 Cu(II) 흡착이 저하하는 특이 현상을 나타내었는데 이는 pH 상승에 따른 표면장력의 상승에 의한 것으로 추정되었고, NaCl 처리시료는 pH 3의 비이온 계면활성제의 수용액을 제외하고는 pH 5 이상에서 95.4% 이상의 Cu(II) 흡착율을 보였다.

5. 결 론

경북 구룡포 대보지역에서 산출되는 천연 제올라이트를 가열처리 또는 화학처리를 하여 Cu(II)가 함유

된 음이온 또는 비이온 계면활성제의 수용액에서 표면장력의 저하에 따른 제올라이트의 Cu(II) 흡착능을 비교검토하여 얻은 결과는 다음과 같다.

(1) 구룡포 대보산 제올라이트를 1000°C까지 가열하였을 때 XRD, SEM, FT-IR, TGA-DTA에 의한 구조분석, 그리고 EDS의 표면분석, ICP의 화학분석 등에 의한 제올라이트 물질 수지식으로부터 Quartz, Feldspar, Cristobalite, Smectite 등을 함유하는 등회색의 전형적인 Clinoptilolite 구조 광물로서 SEM 분석 결과 무정형의 결정 형태를 보였다.

(2) 가열처리된 천연 제올라이트는 가열온도 400°C부터 Clinoptilolite 결정 구조가 붕괴되고 900°C 이상에서는 용융된 형태의 Cristobalite로 변화되어 Cu(II)의 흡착력이 감소하였다.

(3) NaCl, NaOH 그리고 10%-NaOH (90°C)로 가열, 화학처리된 제올라이트는 교환성 양이온인 Na⁺가 증가하여 Cu(II)의 흡착능이 증가하였으며 수용액이 산성인 pH 3부터 7까지의 흡착능은 차이가 없었으나 HCl 처리된 제올라이트는 천연 제올라이트의 흡착능에 비해 크게 감소하였다.

특히 NaCl 처리 제올라이트는 pH 3 이상에서 pH에 관계없이 높은 흡착능을 보였다.

(4) 음이온 계면활성제인 LAS가 함유되어 표면장력이 저하된 수용액에서, 모든 제올라이트의 Cu(II) 흡착율은 pH 3, 5에서 LAS가 없는 수용액 내의 Cu(II) 흡착율 보다 높았다.

(5) 비이온 계면활성제인 POE AE(7mol)와 Cu(II)가 함유된 수용액에서의 가열처리 제올라이트의 흡착능은, pH 3에서는 낮은 흡착율을 보였으나 pH 5 이상에서 계면활성제가 없는 수용액과 LAS가 들어있는 수용액보다 상대적으로 높은 흡착율을 나타내었으며, NaOH로 화학처리된 제올라이트의 흡착능은 NaCl, HCl로 처리된 제올라이트보다 높게 나타났으며 pH 3 이상에서 pH와 관계없이 높은 흡착능을 보였다.

참고 문헌

1. J. A. Gand and J. M. Tait, *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 230(1971).
2. J. W. Carter, *Chem. Process Eng.*, **8**, 37(1966).
3. A. Alietti, *Amer. Chem. Mineral*, **57**, 1448 (1971).

4. Donald W. Breck, "Zeolite molecular sieves", John Wiley and Sons Inc., 194(1974).
5. 한국화학공학회 공업화학부문위원회, 흡착제와 그의 활용에 관한 Workshop(III) 자료, 14(1995).
6. 植田安昭, セオライト鑛物による廢水處理, 第6回 水質汚濁研究に關する(1973).
7. Oden Sven and Anderson Hugo, Contributing to the stoichimetry of adsorption, I. *J. Phys. Chem.*, **24**, 311(1921).
8. Boyd, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolite ion exchange equilibria, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2818(1947).
9. 植田安昭, 野口文男, 河野啓介, 大田 弘毅, 日本鑛業會誌, 405(1978).
10. 北川浩, 鈴木謙一浪, "吸着の設計と基礎", **19**, 眞書店(1977).
11. 本多朔郎, 根岸敏雄, 粘土科學, **7**, 62(1968).
12. C. J. Schllönberger and R. H. Simon, *Soil Science*, **59**, 13(1945).
13. 宮田康夫, 岡崎進, 工業化學, **73**, 1940(1970).
14. J. R. Sohn, S. G. Ryu, and S. J. Choi, *Hwahak Konghak*, **27**, 168(1989).
15. S. J. Gregg and K. S. Sing, Adsorption, Surface area and Porosity, 2nd ed., 25, Academic Press, London(1982).
16. Eiji, Higshide, Control for environmental sanitation, *J. Antibact. Antifung. Agents*, **19**, 523-531 (1991).