

국내산 천연점토를 이용한 Pb(II)의 제거효과

오 세 영 · 황 성 규 · 윤 철 훈 · 이 기 창 · 장 관 식*

명지대학교 화학공학과

*명지대학교 화학과

Removal Effects of Pb(II) using Natural Clays from Domestic

Se-young, Oh · Sung-Kwy, Hwang · Cheol-Hun, Yoon · Ki-Chang, Lee · Kwan-Sik Jang*

Dept. of Chemical Engineering, Myong-ji Univ.

*Dept. of chemistry, Myong Ji University

ABSTRACT

This study was carried out to investigate characteristics and Pb(II) removal effect of natural Muan, Seosan, Kangjin clays in the batch mode test to develop the low-priced treatment agent of wastewater which contain heavy metals in order structural, optical properties and chemical compositions of natural clays from domestic have been investigated to have high specific surface area and have minerals such as SiO₂ and Al₂O₃. As a result, removal effects of Pb(II) ions on clays were reached at equilibrium in aqueous solutions by stirring about 20minutes. The removal effect of Pb(II) ions was best for Seosan clay than Muan or Kangjin clays in terms of fixed time. The results show the possibility of continuous treatment system of wastewater which contain heavy metals by using natural clays from domestic.

1. 서 론

산업의 급속한 발달과 인구의 도시집중화로 인하여 산업폐수 및 도시폐수 등이 다량 방출되어 자연 자정 능력을 초과함으로써 대기, 수질 및 토양 등이 오염되어 생태계를 변화시키고 생명체의 서식 환경을 잠식하고 있어서 큰 사회문제가 되고 있다. 특히 수질오염은 유기물에 의한 오염과 유독성 무기물에 의한 오염이 일반적이다. 이와 같은 폐수를 처리하는 방법에는 미생물을 이용하는 생물학적 처리법과 산, 알칼리를 이용하는 화학적 처리법, 침전법, 흡착법, 이온교환법, 역삼투압법 등이 있다. 모두가 실용화된 방법이나 처리시간이 길고 슬러지

의 양이 많은 것이 단점이다. 흡착법에 있어서 흡착제로 활성탄, 실리카겔, 이온교환수지 등이 많이 사용되고 있으나 고가이기 때문에 처리능력이 우수함에도 대량 사용되지 않고 특수한 경우에만 이용되고 있는 실정이다¹⁻⁴⁾. 일반적으로 알려진 중금속의 처리방법으로서는 석회석을 이용하는 침전법이 가장 많이 사용되고 있는 방법이지만 이 방법은 경제적인 이점은 있으나 용해도가 pH에 민감하여 좁은 범위의 최적 pH를 벗어날 경우 다시 용해되는 단점이 있다. 중금속은 독성으로 인하여 인체에 장애를 유발하거나 생물 농축현상을 일으키는 환경오염물질이다. 특히, Pb(II)은 축전지, 안료, 전자산업, 도금등의 산업에서 다량 사용되고 있으며 공장

과 광산 등에서 폐수와 함께 배출되어 하천과 토양을 오염시키며 인간이 이에 노출되면 신장, 신경계와 조혈계에 영향을 받는 납중독(plumbism)을 유발시킨다⁵⁾. 한편, 도자기, 내화물 및 각종 신소재 제조시 소결로 경화되기 전에 가공성을 용이하게 하는 주성분으로 사용되고 있는 점토는 토양생성 과정에서 재합성된 2차 광물로서 수분을 함유하면 성형이 가능하고 또한 성형된 상태를 견지할 수 있는 가소성을 나타내고 적당한 온도로 소성하면 소결성을 나타낸다. 또한 점토는 암석 또는 광물이 분해하여 생성된 미립자의 집합체로 여러가지 불순물을 함유하고 있다. 점토는 일반적으로 생성원인, 결정구조 및 용도에 따라서 분류한다. 즉, 산출상태에 따라서 1차, 2차 점토로 분류되며 결정구조에 따라 카올린족, 몬모릴로나이트족, 운모족으로 분류되고 용도에 따라 약토, 화장, 석기, 내화, 용기 등으로 구별된다. 점토입자 주위의 일정 두께의 수막형성과 연관되는 것이 가소성이다. 가소성은 수분 함량의 함수로서 최대값은 입자 표면적에 의존한다. 이러한 가소성에 영향을 미치는 인자로는 입자의 크기, 입도분포, 형태 및 배열상태 등이 있다. 즉, 입도 분포와 점토가 지닌 결정학적 구조에 따라 차이를 나타낸다⁶⁻⁷⁾.

본 연구에서는 국내산 천연점토를 이용하여 물리, 화학적 특성을 연구하고 이를 이용하여 Pb(II)를 흡착, 제거하는 연구를 하여 국내 각 지역에서 용이하게 구입할 수 있는 천연점토를 이용한 중금속 폐수처리제의 제조 가능성을 연구하여 보았다.

II. 실험 방법

1. 재료 및 시약

Pb(II)의 제거효과를 연구하고자 국내산 천연점토 3종을 전라남도 무안과 강진, 그리고 충청남도 서산에서 수집하여 그대로 사용하였으며 단지 전처리 과정으로서 파쇄기를 이용하여 100mesh 정도로 파쇄한 후 건조기에서 110℃를 24시간 건조시키고 사용할 때 까지 데시케이터에 보관하였다. 국내산 점토의 Pb(II) 제거효과를 비교하고자 중금속 표준용액으로 일본 순정화학의 Pb(II) 1000ppm 용액을 3차증류수로 희석하여 사용하였으며 그밖의 무기시약들은 국산제품을 사용하였다.

2. 점토 분석실험

(1) 에너지 분산형 분광분석기(EDS)에 의한 성분 분석

점토의 성분분석을 위하여 Link Systems사의 Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) AN10/85를 이용하였으며 시료는 분석전 수분을 완전 제거하여 powder method로 측정하였다.

(2) X-선 회절에 의한 분석

3종의 국내산 점토의 X-선 회절분석은 Philips사의 X-ray diffractometer를 사용하여 powder method로 측정하였고 이때 분석조건은 CuK α (Ni-filter), 50KV, 30mA를 사용하여 2θ : 20~70° 범위에서 측정하였다.

(3) 비표면적(BET)의 측정

각각의 점토는 150℃에서 30분 동안 degassing 시켜서 수분을 완전히 제거한 후 Micromeritics사의 Pulsechemisorb 2700을 사용하여 질소흡착에 따른 공극내의 표면적(Specific Surface Area)을 측정하였다.

(4) 입자크기(PSA) 측정

평균 입자크기(Mean Particle Size)는 Galacis-1 Particle Size Analyser를 사용하여 20초간 분산시키면서 측정하고 이를 3회 반복측정하여 그 평균값으로 결정하였다.

(5) 주사현미경(SEM)에 의한 구조변화

점토의 구조를 관찰하기 위하여 시료를 완전 건조한 후 gold로 ioncoating(IB-5, Eiko Co.)하여 R.J. Lee Group사의 P-75 Personal SEM을 이용하여 가속전압 5~20KV인 상태에서 1000~5000배의 배율로 관찰하였다.

3. Pb(II) 흡착 제거 실험

본 실험은 경제성과 공정의 단순화 등을 고려하여 산, 알칼리등의 전처리 과정을 전혀 하지 않고 Fig. 1의 순서로 진행하였다.

즉, 중금속 분석용 Pb(II)표준용액을 이용하여 약 5.0ppm의 stock solution을 제조한 후, NaOH와 HCl로서 pH 7.0으로 맞추고 이를 각각의 국내산 천연점토가 들어있는 비이커에 50.0ml씩 정량을 취하여 회분식 흡착제거방법으로 실험하였는데 Jar-test에서 일정온도(실온)와 일정시간동안 약 250rpm으로 교반하여 Pb(II)를 흡착, 제거하

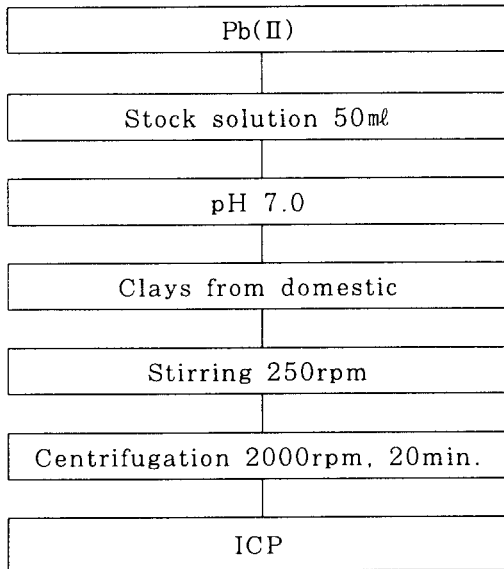


Fig. 1. Schematic diagram of removal experiment of natural clays from domestic.

였으며 이를 다시 2000rpm으로 20분간 원심분리하고 whatman42 여과지에 걸러서 상등액을 취하여 SEIKO사의 유도결합 플라즈마 방출분광기(ICP)로 분석하였다. 국내산 점토에 제거된 Pb(II)의 제거율은 다음식에 의하여 결정하였다.

$$RE(\text{Removal Effect, \%}) = \frac{\text{초기 Pb(II)의 농도} - \text{여과후 잔류 Pb(II)의 농도}}{\text{초기 Pb(II)의 농도}} \times 100$$

III. 결과 및 고찰

1. 국내산 천연점토의 특성

점토는 입경이 0.002mm이하인 미립자이며 활성 표면적이 크며 규산판(silica sheet)과 알루미늄산화물(alumina sheet)이 결합되어 결정단위를 이루고 있으며 소량의 K₂O, Fe₂O₃, TiO₂ 등의 산화물과 함께 주성분인 수화 규산알루미늄(Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O)으로 이루어져 있다. 그러나 점토는 암석 또는 광물이 분해하여 생성된 미립자이므로 여러가지 다양한 불순물을 함유하고 있다. 점토는 결정구조 내의 변두리 전하(edge charge), 일시적 전하(temporary charge), 동형 치환(isomorphous

substitution)등으로 인하여 점토광물 표면에는 음전하의 과잉 또는 양전하 부족 현상이 나타나서 점토자체는 거대한 음전하를 나타내고 있어서 외부로부터 각종 양이온을 흡착하게 되며 점토의 특성상, 수분이 많을 때는 점토입자들은 최대의 분리도와 자유도를 지니게 되고 입자표면의 장력에 의하여 잡아당기는 성질을 지니게 되며 반면에 수분이 적을 때에는 친화력이 현저한 활성원자 또는 원자단에 의하여 잡아당기는 응집성으로 인하여 흡착제로서의 가능성이 있다⁸⁻⁹⁾.

본 연구에 사용한 점토는 전라남도 강진, 무안과 충청남도 서산의 순수 국내산 천연점토로 폐수처리제로서의 가능성을 알아보기 위하여 점토의 특성을 분석비교하여 보았다. Scheme 1, Table 1과 Fig. 2에서와 같이 국내산 천연점토는 SiO₂와 Al₂O₃를 다량 함유한 석영과 운모족 광물이 주성분이며 이는 가소성, 응제성 및 골재성 등을 고루 갖추고 있는 전형적인 점토의 특성을 나타내고 있으며 특히 철분의 함량이 강진점토의 경우 다른 두 지역의 점토보다 많은 양이 포함되어 있는 것으로 나타나 있는데, 철분함량이 많으므로 일반적으로 국내 다른지역 점토보다 강진점토는 도자기 소지원료로 사용되지 못하고 옹기원료로 많이 사용된다고 알려져 있다. 그러므로 도자기의 원료로 사용할 때에는 철분을 제거하기 위하여 수비, 정제과정을 거쳐서 사용된다¹⁰⁾. 또한, Table 2에 나타난 바와 같이 비표면적은 무안> 강진> 서산 점토순이며 입자크기는 강진> 서산> 무안 점토순으로 지역에 따라 각기 다른 비표면적과 입자크기를 지니고 있는데 일반적으로 비표면적과 가소성의 관계를 측정하여 보면 비표면적이 커질수록 가소성이 커지는 것을 확인할 수 있는데 비표면적은 입자가 작을수록 크므로 입자의 크기가 작을수록 가소성은 증가하게 된다. 그러나 생산지가 다른 점토는 인위적으로 비표면적을 같게 하여도 가소성은 다르게 나타난다. 즉, 입도 분포와 천연점토가 가지는 결정학적 구조에 따라 큰 차이를 나타낸다. Fig. 3은 5000배로 확대하여 찍은 천연점토 3종의 표면구조를 나타낸 주사현미경 사진인데, Table 2의 입자크기에서 확인되었듯이 무안점토가 다른 점토에 비하여 입자크기가 작으며 미세한 세공구조가 발달되어 있으며, 서산점토도 어느정도의 세공구조들이 나타나 있음

며 강진점토는 입자크기가 비교적 큰 판상의 구조를 나타내고 있다.

2. 국내산 천연점토의 납(Pb) 제거효과
 접촉시간에 따른 Pb(II)의 제거효과를 검토하기 위하여 Pb(II)의 농도를 약 5.0ppm인 용액으로

Spectrum: (2)MUAN Last elmt by STUICH., NORMALISED						
ELMT	ZAF	%ELMT	ATOM.%		%OXIDE	FORMULA
SiK:∅	.867	3.5∅2	22.452	Si	65.25∅	2.8∅8
K K:∅	.958	143.68∅	11.25∅	Al	27.739	1.4∅7
FeK:∅	.988	2.674	1.414∅	K	3.221	.177
BaL:∅	.845	1.746	.647∅	Fe	2.497	.∅81
TiK:∅	.785	.396	.∅6∅	Ba	.442	.∅∅7
O K:∅	.843	.511	.22∅	Ti	.852	.∅28
	.∅∅∅	49.491	63.957			8.∅∅∅
TOTAL		1∅∅.∅∅1	1∅∅.∅∅∅		1∅∅.∅∅1	4.5∅8

Scheme 1. EDS assay for chemical composition of Muan clay.

Table 1. Chemical composition of natural clays from domestic by EDS.

composition Clays	composition						Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	BaO	TiO ₂	
Muan	65.250	27.739	3.221	2.479	0.442	0.852	100
Seosan	77.258	13.428	5.755	3.337	0.221	N/E ^(a)	99.998
Kangjin	59.109	24.329	3.621	10.616	0.671	1.650	99.997

*^(a) N/E : Not Evaluated

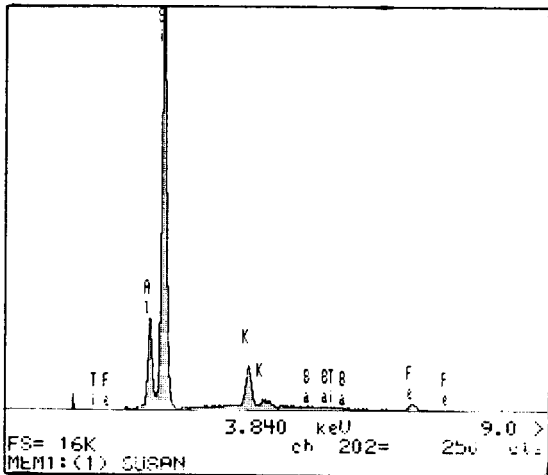
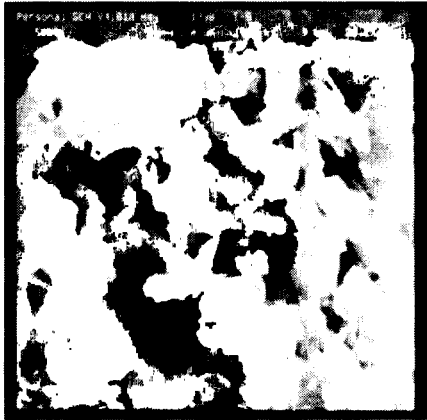


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Seosan clay.

Table 2. Surface area and GMPS by the structural features of natural clay from domestic.

Clays	Specific Surface Area(m ² /g)	GMPS ^(a) (μm)
Kangjin	22.178	180~240
Muan	30.529	120~140
Seosan	11.873	150~220

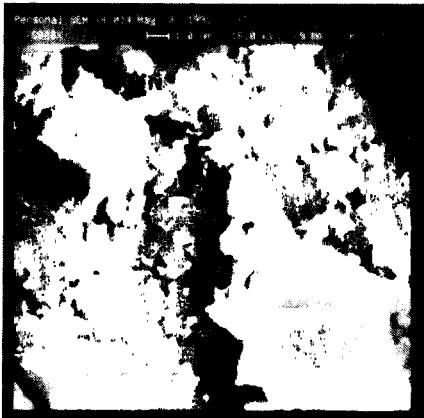
* ^(a) GMPS : Geometric Mean Particle Size



(a) Muan



(b) Seosan



(c) Kangjin

Fig. 3. SEM photographs of natural clays of domestic.

제조한 stock solution 50ml에 각각의 점토 0.5g 썩을 넣고 접촉시간을 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 90분으로 변화시켜 가면서 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 각 지역의 점토는 대개 접촉시간 20분 이후부터 흡착평형에 도달하였으며 이때 Pb(II) 제거효과는 서산과 무안은 약 90%대, 강진점토는 약 80%대로 나타났다. 그러므로 점토에 의한 Pb(II)의 제거는 빠르게 진행됨을 확인하였으며 따라서 접촉시간을 30분으로 고정하여 실험하였다.

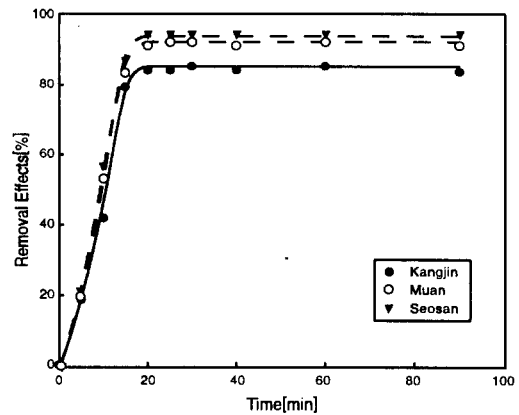


Fig. 4. Adsorptivity of Pb(II) at various contact time of natural clay from domestic.

한편, 접촉시간에 따른 실험 후 각각의 용액에 대하여 pH를 측정해본 결과 중성의 pH가 약 7.3~7.4정도로 상승하였는데 이는 천연점토가 실험과정에서 그 자체가 지닌 미량의 BaO, K₂O와 같은 알칼리성 물질을 용출시키며 또한 점토구조 자체가 음전하를 지니고 있어서 Pb(II)뿐만 아니라 수용액 중의 수소이온(H⁺)을 이온교환시켜서 약간의 pH 상승을 유발한 것으로 생각된다¹¹⁾. Fig. 5의 결과에 나타난 것과 같이 Pb(II)에 대한 국내산 점토의 제거율은 점토의 특성에 따라 다르게 나타나 있다. 즉, 유도결합 플라즈마 방출분광분석법에 의한 제거효과를 확인하여 본 결과 초기 제조한 Pb(II)용액의 농도는 6.47ppm이었으나 pH 7.0에서 30분간의 접촉시간을 준다음 여액 속의 Pb를 분석해 제거율을 계산해 본 결과 서산점토는 93.7%, 무안점토는 91.9% 그리고 강진점토는

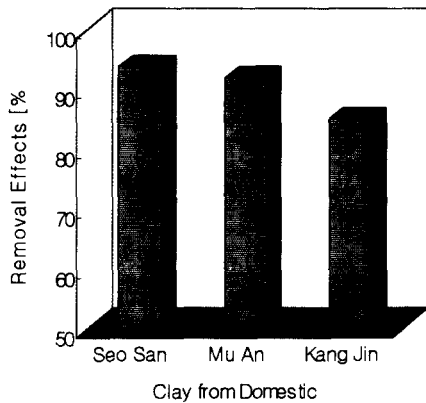


Fig. 5. Removal effects of Pb(II) by using natural clays from domestic.

84.8%의 제거율을 나타내어 Pb(II)에 대한 제거율은 충남 서산점토가 가장 우수하였다. 이는 점토 특성분석에서의 비표면적과 입자크기 등과의 결정학적 성질보다는 각 지역점토가 지닌 화학구조적 특성 즉, 점토자체의 양이온 (+)교환능과 관련이 있으리라 생각되며 또한 Pb(II)의 수화이온 반경(hydrated ionic radius)이 4.5Å으로 알려져 있는데¹²⁾ 서산점토가 지닌 이온과 Pb(II)가 다른 점토에 비하여 비교적 용이하게 이온교환이 이루어져 Pb(II)제거효과를 상승시킨 것으로 생각된다. 그러므로 점토를 선택하여 기존 중금속 처리제에 이용시 국내 각 지역의 천연점토에 관한 명확한 조사 분석에 의하여 양이온 교환능, 점토의 양과 입도크기를 고려함으로써 중금속 폐수 특성에 맞추어 제거율을 향상시킬 수 있으며 중금속 폐수의 pH와 관련하여 pH에 따른 제거효과 변화등도 고려하여 보아야 할 것으로 생각된다.

IV. 결 론

국내산 무안, 서산, 강진 천연점토의 물리, 화학적 특성을 연구하고 처리 공정의 단순화와 경제성을 고려하여 단지 100mesh 정도로 파쇄하고 건조하여 Pb(II)를 제거하는 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실험에 이용한 국내산 점토 3종은 각기 다른 비표면적, 입자크기, 성분과 형상을 나타내고 있으며

특히, 비표면적은 무안>강진>서산 점토순이며 입자크기는 강진>서산>무안 점토순의 크기를 나타냈으며 점토마다 각기 다른 조성비를 나타내고 있었다.

2. 비교적 간단한 회분식 흡착제거방법으로 Pb(II)를 제거하는 실험을 실시하였으며 국내산 천연 점토 3종은 접촉시간 약 20분만에 빠르게 흡착평형에 도달하였으며 접촉시간 30분 고정실험에서 무안점토는 91.9%, 서산점토는 93.7% 그리고 강진점토는 84.8%의 제거율을 나타내어 중금속 폐수 처리제로서의 가능성을 나타내었다.

3. Pb(II)에 대한 제거효과는 각 지역 점토가 지닌 비표면적, 입자크기 등의 결정학적 특성보다는 점토자체의 양이온 교환능과 같은 화학구조적 특성에 의하여 나타난것이라 생각되며 실험 후 처리용액의 pH가 약간 상승하였는데 이는 점토 자체가 알칼리성 물질을 용출시키거나 자체의 음전하가 수용액 중의 수소이온을 이온교환시켜서 pH가 상승한 것으로 생각된다.

문 헌

1. N. C. Das, M. Bandyopadhyay, Removal of Copper(II) using Vermiculite, Water Environment Research, 64(7), 852(1992).
2. 최경수, 이온교환에 의한 폐수중의 중금속 제거, 대한환경공학회지, 10(2), 25(1988).
3. 김성수, 천연 제올라이트를 이용한 중금속 흡착제의 개발, 경북대 석사논문, (1990).
4. D. Wilkinson, A. Vetzler, Removal of Heavy metals from wastewater by Adsorption on Sand, Industrial waste conference 29th Purdue Univ., 841(1974).
5. 정안식, Cd, Pb 및 Hg에 대한 독성과 그 해독에 영향을 주는 몇가지 인자, 한국과학기술단체 총연합회, 224(1983).
6. J. K. Mitchell, Fundamentals of Soil Behavior, John Wiley & Sons Inc., 77(1967).
7. 박춘건, 신학기, 화공재료, 문운당.

- 105(1995).
8. 이회수, 점토광물의 구조, 공업진흥청, 국립공업시험원, 기술지도, 86-2, 1(1986).
 9. Y. C. Li, G. Gupta, Adsorption/Desorption of Hydrocarbon on Clay mineral, chemosphere, vol.28, No.3, 627(1994).
 10. 大津賀望, 素大洋一, 脱鐵 精製技術의 概要, Ceramics, 14(4), 313(1979).
 11. 조백현, 토양학, 향문사, 154(1986).
 12. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, Trothan Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, 3, 187(1976).
 13. 한국자원연구소, 점토물질의 오염물질이동 차단 능력 및 개선연구(1), 과학기술처, 1(1993).
 14. 차월석, 조배식, 한국공업화학회지, 9(4), 504(1998).
 15. 유정근, 홍성창, 김인기, 대한환경공학회지, 19(5), 651(1997).
 16. 이광일, 광천근, 이기창, 한국유화학회지, 13(3), 25(1996).
 17. 김학성, 주득중, 한국공업화학회지, 6(3), 458(1995).