

## 천연 점토를 이용한 Pb(II)의 흡착에 관한 연구

김강우<sup>†</sup> · 이한섭<sup>\*</sup>

인천대학교 자연과학대학 화학생물학부  
<sup>\*</sup> 용인대학교 환경보건학과

Kang Woo Kim<sup>†</sup> and Han Seab Lee<sup>\*</sup>

*Division of chemistry and Biology, Natural Science, In Cheon University*

*<sup>\*</sup> Dept. of Environmental Health, Yongin Univ*

*(Received 30 May 2001 ; Accepted 20 June 2001)*

### ABSTRACT

This study was carried out to investigate characteristics and Pb(II) removal effect of natural clays in the batch mode test. The effect of parameters such as temperature, adsorption time and coexisting cations on the sorption ability and characteristics was investigated to find out whether the clays could be used as adsorbents. Several natural clays from domestic have been investigated to have high specific surface area and have minerals such as SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As a result, removal effects of Pb(II) on clays were reached at equilibrium in aqueous solutions by stirring about 20minutes. The removal effect of Pb(II) was best for Kang Jin clay than other clays in terms of fixed time. Adsorption efficiency was not influenced by the temperature, but slightly increased at lower temperature. When other cation such Cu(II) or Zn(II) coexisted with Pb(II), the adsorption amount of Pb(II) decreased because of the competing adsorption. The results show the possibility of continuous treatment system of wastewater which contain heavy metals by using natural clays from domestic.

**Keywords :** Clays, Pb(II), removal effect, adsorption, desorption

### I. 서 론

산업의 급속한 발달과 인구의 도시집중화로 인하여 산업폐수 및 도시폐수 등이 다량방출되어 자연 자정 능력을 초과함으로써 대기, 수질 및 토양 등이 오염되어 생태계를 변화시키고 생명체의 서식 환경을 잠식하고 있어서 큰 사회문제가 되고 있다. 특히 수질 오염은 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 및 역삼투압법 등이 있다. 모두가 실용화된 방법이나 처리시간이 길고 슬러지의 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 실정이다.<sup>1~4)</sup> 일반적으로 알려진 중금속의 처리방법으로는 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, 전자, 도금 등의 산업에서 다량 사용되고 있으며 공장과 광산 등에서 폐수와 함께 배출되어 하천과 토양을 오염시키며 인간이 이에 노출되면 신장, 신경계와 조혈계에 영향을 주는 납중독(plumbism)을 유발시킨다.<sup>5)</sup>

한편, 점토는 천연상의 미립자의 집합체로서 수분을 함유하면 가소성을 나타내고 적당한 온도로 소성하면 소결성을 나타낸다. 그러나 점토는 암석 또는 광

<sup>†</sup>Corresponding author : Division of chemistry and Biology, Natural Science, In Cheon University.  
Tel : 032-770-8237, Fax : 032-504-2609  
E-mail : kimkw@lion.incheon.ac.kr

물들이 분해하여 형성된 미립자이므로 여러 가지 불순물들을 함유하고 있다. 점토는 일반적으로 생성된 원인과 점토를 이루고 있는 결정구조 또는 사용되는 용도에 따라서 분류하고 있다. 먼저 산출상태에 따라서는 1차, 2차 점토로 분류하고 있으며 결정구조에 따라서 카올린족, 몬모릴로나이트족 및 운모족 등으로 분류하고 있으며 사용하는 용도에 따라서 석기, 용기점토, 약토 및 Ball Clay 등으로 구별되어 지고 있다.<sup>6)</sup> 점토의 결정 격자는 Si, Al, O 원자로 구성된 4면체와 Al, Mg, Fe 및 OH 등으로 구성된 8면체로 구성이 되는데 4면체 중의 Si<sup>4+</sup>를 Al<sup>3+</sup>로 치환하거나 8면체 중의 Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>를 Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>가 치환하면 하전이 발생한다. 점토에 이온을 함유하는 수용액을 접촉시키면 양이온 교환, 음이온 교환, 양이온 고정, 음이온 고정 및 음이온과 양이온 대흡착이 발생한다. 먼저 이온교환은 가역적으로 일어나고, 이온고정은 그와 반대로 비가역적으로 일어난다. 그리고 음이온과 양이온으로 해리되어 흡착되는 전해질이 해리가 되지 않고 그냥 염의 형태로 흡착을 하는 대흡착을 한다.<sup>7)</sup> 점토는 결정 구조내의 edge charge, temporary charge 및 isomorphous substitution 등으로 인하여 점토입자는 음(-)으로 하전 되어 있으므로 외부로부터 각종 양이온을 흡착하게 되며 그 특성상, 수분이 많을 때는 점토입자들은 최대의 분리도와 자유도를 지니게 되고 입자표면의 수막면 장력에 의하여 잡아당기는 성질을 지니게 되며 반면에 수분이 적을 때에는 친화력이 현저한 활성원자 또는 원자단에 의하여 잡아당기는 응집성이 첨가되므로 좋은 흡착체가 될 수 있다. 이와 같이 점토입자 주위의 일정 두께의 수막 형성과 연관되는 것이 가소성이다. 이는 수분 함량의 함수로서 최대 값은 입자 표면적에 의존한다. 가소성에 영향을 미치는 인자로는 입자의 크기, 입도 분포, 형태 및 배열상태 등이 있다. 비표면적과 가소성의 관계를 측정하여 보면 비표면적이 커질수록 가소성이 커지는 것을 확인할 수 있는데 일반적으로 비표면적은 입자가 작을수록 크므로 입자의 크기가 작을수록 가소성은 증가하게 된다. 그러나 산지가 다른 점토는 인위적으로 비표면적을 같게 하여도 가소성은 다르게 나타난다. 즉, 입도 분포와 점토가 가지는 결정학적 구조에 따라 큰 차이를 나타낸다.<sup>8-9)</sup>

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

## II. 실험방법

### 1. 실험재료

실험 재료로는 각 지역(강진, 당진, 산청 및 폐 도자기 등)에서 무작위로 채취한 가공하지 않은 천연 그대로의 점토로, 실험을 위하여 시료를 100mesh sieve로 거른 후 사용하였다. 처리한 실험재료를 항온 건조기(제일과학 J-300S)에서 105℃로 건조시킨 후에 데시게이터에 실험 전까지 보관하여 사용하였다. 실험에 사용된 중금속 시약은 AA분석용 중금속[Pb(II)] 표준 시약 (Kanto Chem. Co., Japan)을 3차 증류수로 희석하였고, pH 조절은 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH를 이용하여 조절하였으며, 모든 실험에 사용한 수용액은 3차 증류수를 사용하였다.

### 2. 점토 분석실험

(1) 에너지 분산형 분광분석기(EDS)에 의한 성분 분석

천연 점토의 성분분석을 위하여 Link System사 Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS) AN10/85를 이용하였으며 시료는 분석 전 수분을 110℃에서 완전 제거하여 powder method로 측정하였다.

### (2) 비표면적(BET)의 측정

각각의 점토는 150℃에서 30분 동안 degassing시켜서 수분을 완전히 제거한 후 Micromeritics사의 pulsechemisorb 2700을 사용하여 질소흡착에 따른 공극 내의 비표면적을 측정하였다.

### (3) 입자크기(PSA) 측정

점토의 평균 입자크기(Mean Particle Size)는 Galai-1 Particle Size Analyser를 사용하여 20초간 분산시키면서 측정하고 이를 3회 반복 측정하여 그 평균값으로 결정하였다.

### 3. Pb(II)의 흡탈착 실험

Pb(II)의 분석은 flameatomic absorption spectrophotometer(Varian, model No. spectra AA220FS)를 이용하여 분석하였고, 이때의 분석 조건을 Table 1에 나타내었다.

**Table 1.** Operating condition of atomic absorption spectrophotometer

Analysed metal on	Wave length (nm)	Slit (nm)	Lamp current (mA)	Fuel gas	Support gas
Pb	217.0	1.0	5	Acetylene	Air

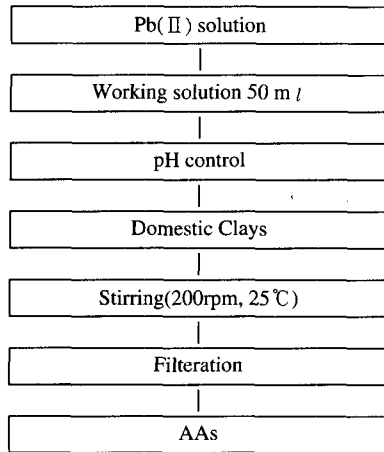


Fig. 1. Schematic diagram of removal experiment of natural clays from domestic.

본 실험은 각 지역 점토의 흡착능력을 알아보기 위해서 회분식 흡,탈착 실험을 수행하였는데, 흡착 실험에서는 흡착등온선과 그 외 다른 인자들 즉, 흡착에 영향을 끼치는 인자들이 흡착에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 조사하였다. 탈착 실험은 점토가 중금속 흡착제로 쓰일 때 경제적인 측면 및 환경에 대한 영향 측면에서의 재활용의 가능성을 알아보기 위하여 연구하였으며 Fig. 1의 순서로 진행하였다.

### 3-1. 회분식 흡착 실험

점토에 의한 중금속의 흡착실험은 1000 ppm 표준 용액을 증류수로 희석하여 일정농도의 working solution을 제조하였다. 이 용액 50 ml를 취하여 삼각 플라스크에 넣고 적정량의 점토를 넣었다. 점토가 골고루 부유한 상태를 이루기 위해서 Multi Shaker (JELO TECH, model SK-760A, (주)제이오텍)를 사용하여 상온에서 일정 시간동안 200 rpm으로 균일하게 교반하였다. 여과지를 이용하여 여과하고, 상등액을 취하여 AA로 분석하였다. 흡착제에 흡착된 중금속의 흡착량은 초기에 첨가한 중금속의 농도와 반응 후 상등액 중에 남은 중금속의 농도의 차로써 결정하였다.<sup>10-11)</sup>

RE(Removal Effect, %)

$$= \frac{\text{초기 Pb(II)의 농도} - \text{여과 후 잔류 Pb(II)의 농도}}{\text{초기 Pb(II)의 농도}} \times 100$$

점토가 흡착평형에 도달하는 시간을 알아보기 위해 Pb(II)수용액 50 ml(50 ppm)에 강진토 0.4 g을 취하여 온도를 일정하게 유지하고 흡착시간을 3.0~60분까지 변화를 주어 수행하였다. 이때 교반속도는 200 rpm으로 고정하였고, pH는 상수원으로 고려하

여 pH 6.0으로 고정하여 흡착을 수행하였다.

### 3-2. 온도의 영향

온도가 Pb(II) 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH를 고정하고, 흡착 시간을 30분으로 하였다. Pb(II)수용액을 50 ml(50 ppm)으로 하고, 온도를 30~90°C로 변화시켜 실험을 수행하였다.

### 3-3. 공존 이온효과

여러 가지 중금속이 공존하고 있을 때 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해서 강진토 0.7 g을 취하고, 상온으로 일정온도를 유지하였다. 흡착시간은 30분, 균일한 농도의 Pb(II)와 Zn(II), Cu(II) 혼합용액을 50 ml(50 ppm)로 하여 실험을 수행하였다. 이를 여과하여 얻은 상등액을 AAs로 분석하여 Pb(II)의 농도를 측정하였다.

### 3-4. 회분식 탈착 실험

탈착 실험을 위해서 3.0 g의 점토들과 50 ppm working solution 200 ml를 상온에서 30분 동안 일정온도를 유지하면서 교반시켜 주면서 흡착실험을 하고, 흡착량을 측정하였다. 점토는 여과 후 건조하였다. 탈착 실험은 흡착 종결 후 건조시킨 점토 0.5 g을 50 ml의 증류수와 1N-HCl로 200 rpm에서 수행하였다. 반응 후 여과하여 남은 여액을 AAs로 분석하여 농도를 측정 한 후 앞선 같은 방법으로 중금속의 회수율을 조사하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 국내산 천연점토의 특성

점토는 입경이 0.002 mm이하인 미립자이며 활성 표면적이 크며 규산판과 알루미늄판이 결합되어 결정단위를 이루고 있으며 소량의 K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 등의 산화물과 함께 주성분인 수화규산 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O)으로 이루어져 있다. 그러나 점토는 암석 또는 광물이 분해하여 생성된 미립자이므로 다양한 불순물을 함유하고 있다. 본 연구에 사용한 점토는 순수 천연점토의 패수처리제로서의 가능성을 알아보기 위하여 점토의 특성을 비교하여 보았다. Table 2와 3에서와 같이 국내산 천연점토는 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 다량함유한 석영과 운모족 광물이 주성분이며 이는 가소성, 용제성 및 골재성 등을 고루 갖추고 있는 전형적인 점토의 특성을 나타내고 있으며 특히 철분의 함량이 강진점토의 경우 다른 지역의 점토보다 많은 양이 포함되어 있는 것으로 나타나 있는데, 철분함량이 많으므로 일반적으로 다른 점토보다 강진점토는 도자기 소지원료로 사용되지 못하고 용기

원료로 많이 사용된다고 알려져 있다.<sup>12)</sup> 그러므로 도 자기의 원료로 사용할 때에는 철분을 제거하기 위하여 수비, 정제과정을 거쳐서 사용된다. 또한, Table 3에 나타난 바와 같이 비표면적은 진안>이천>고령 점토 순이며 입자크기는 이천>고령>강진 점토 순으로 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 나타내었다.

**Table 2.** Chemical composition of natural clays from domestic by EDS

composition Clays	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	TiO <sub>2</sub>	Total
Jin An	65.250	27.739	3.221	2.479	0.442	0.852	100
San Chong	77.258	13.428	5.755	3.337	0.221	N/E <sup>(a)</sup>	99.998
Kang Jin	59.109	24.329	3.621	10.616	0.671	1.650	99.997
Dang Jin	52.553	27.389	2.694	2.779	0.286	0.996	100
Ko Ryoung	68.257	27.568	3.119	1.227	0.189	0.625	99.998
I Chon	58.367	25.349	1.349	4.556	0.199	0.263	99.997

\*<sup>(a)</sup> N/E : Not Evaluated

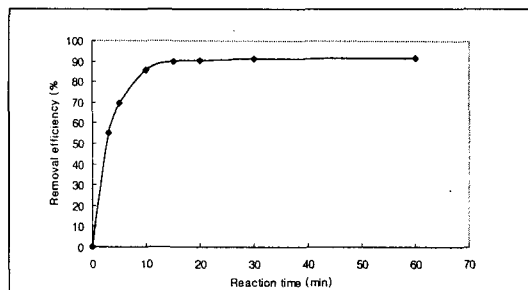
**Table 3.** Surface area and GMPS by the structural features of natural clay from

Clays	Specific Surface Area[m <sup>2</sup> /g]	GMPS <sup>(a)</sup> [μm]
Kang Jin	22.18	180~240
Jin An	30.53	120~140
San Chong	11.87	150~220
Dang Jin	3.41	110~140
Ko Ryoung	38.82	180~220
I Chon	40.58	180~210
Waste pottery	1.52	90~120

\*<sup>(a)</sup> GMPS : Geometric Mean Particle Size

2. 흡착반응속도

반응시간에 따른 Pb(II)의 흡착량을 알아보기 위해 강진토를 사용하여 3.0~60분까지 흡착실험을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 점토는 빠른 시간에 흡착부위에 도달하여 흡착되었다. 약 3분이 지나 50% 이상이 흡착되었고, 수분 내에(약 20분) 흡착량은 더 이상 증가하지 않은 것으로 보아 20분을 지나면서 흡착평형에 이르는 것을 알 수 있었다. 이때 흡착평형을 이루었을 때의 흡착율은 약 91% 정도였다. 이것은 부유 상태에

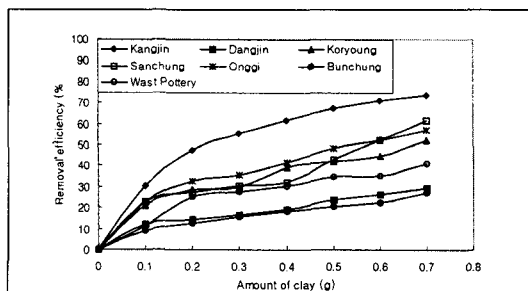


**Fig. 2.** Adsorption Amount of Heavy metal by Reaction time.

서 중금속들은 수분 내에 급격히 흡착 부위에 도달하며 수분분 안에 흡착평형이 이루어진다는 다른 실험의 연구결과와도 일치하는 것으로 나타났다.<sup>14)</sup> 그래서 이후의 모든 실험의 반응시간을 30분으로 하였다.

3. 천연점토의 납(Pb) 제거효과

종류별 점토의 흡착량을 알아보기 위하여 국내의 6종의 점토를 채취하고, 또한 폐 도자기를 이용하여 실험을 하였다. 점토의 양은 0.1~0.7 g까지 변화를 주어 실험을 행하였다. 그 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 결과에 따르면 강진>산청>진안>고령>폐 도자기>당진>이천토 순으로 나타났다. 7개의 시료 모두 점토의 양이 증가할수록 흡착량은 점점 증가하였으나 점토의 증가량에 비해 흡착량의 증가는 그리 크지 않았다. 그리고 당진과 이천토가 비교적 흡착량이 떨어졌으며, 산청, 고령 및 진안토는 이천, 당진토 보다 흡착량이 좋았으나 강진토와 비교하였을 때 약간씩 떨어지는 것으로 나타났다. 이때 가장 흡착력이 좋은 강진토의 흡착량은 약 70%이상으로 나타났다. 대부분의 점토들은 BET Surface Area에 일치하는 것으로 나타났지만 오직 이천토가 여기에 일치하지 않았다. 이는 BET 보다는 다른 즉, Table 2의 분석결과에서 불순물인 Ca와 Na의 양이 많으므로 이온교환이 용이하지 않아서 흡착력이 떨어지는 것으로 생각된



**Fig. 3.** Removal Efficiency of Pb(II) on the various domestic clays.

다. 유약으로 인한 비표면적 감소를 나타낸 폐 도자기는 오히려 당진토나 이천토 보다도 흡착력이 우수하였다. 다른 점토들은 점토양의 증가에 비해서 흡착력이 일정하지 않았지만 강진토는 점토의 증가량에 비례해서 흡착량의 증가도 일정하게 좋아지는 것으로 나타났다.

4. 흡착등온선

점토의 단위 중량당 흡착량을 알아보기 위해서 중금속의 농도를 10~50 ppm으로 변화를 주면서 실험을 수행하여 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과로 보면 Pb(II)의 첨가농도가 증가함에 따라 단위 흡착량은 증가하는 경향을 나타내었다. 이런 결과가 나타나는 이유는 음전하를 띤 흡착제의 표면에 양전하를 띤 중금속의 농도가 증가함에 따라 확산 이중 층의 두께가 얇아져서 중금속 이온들이 Helmholtz면에 가까이 접근 할 수 있게 되어서 흡착이 용이해지기 때문인 것으로 보여진다.<sup>13-14)</sup> 또한 흡착질의 농도가 증가할수록 흡착량의 증가가 감소하는 것을 볼 수 있는데, Brownwell 등<sup>16)</sup>은 흡착등온선이 비선형으로 나타나는 이유로, 첫째는 용질에 의해 흡착부위가 많이 포화된 상태에서는 흡착부위의 에너지가 균일하지 않기 때문이며, 두 번째로는 용질-용질간의 정전기적 상호반발작용 때문이라고 해석하면서, 최종적으로 흡착부위의 이질성 때문이라는 결론을 내렸다. 또한 Smith 등<sup>16)</sup>에 의하면, 이러한 흡착은 이온교환반응이 증가되는 흡착반응임을 나타내는 것으로 흡착부위에 대해서 용질간에 경쟁적인 흡착이 일어나고, 흡착이 선형으로 이루어지는 경우는 흡착의 주원인이 흡착제에 분배되기 때문이며 용질간에 비경쟁적인 흡착이 일어난다고 한다. Fig. 4에 나타난 결과를 흡착능을 알아보기 위해서 흡착이론의 경험식인 Freundlich식에 적용하였는데 그 식은 다음과 같다.

$$\text{Log}(X/M) = \text{Log } k_1 + 1/n \cdot \text{Log } C$$

- X/M : 강진토의 단위 중량당 흡착된 Pb(II)의 양
- C : 흡착평형을 이루었을 때의 Pb(II)의 농도
- k<sub>1</sub> : 흡착상수
- 1/n : 흡착강도

위 식을 적용하여 얻은 강진토의 흡착등온선은 Table 4와 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 흡착등온곡선에서 Freundlich의 흡착상수 k값은 클수록 흡착력이 좋고, 반대로 1/n은 작을수록 흡착능이 좋다

Table 4. Parameters of Freundlich's equation.

Freundlich's equation	1/n	k	r <sup>2</sup>
X/M=3.02 C <sup>0.434</sup>	0.434	3.020	0.960

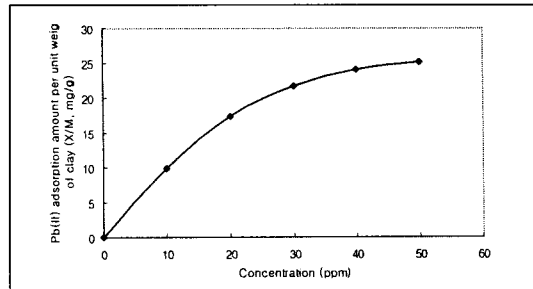


Fig. 4. Amount of heavy metals adsorption per unit weight of Clay.

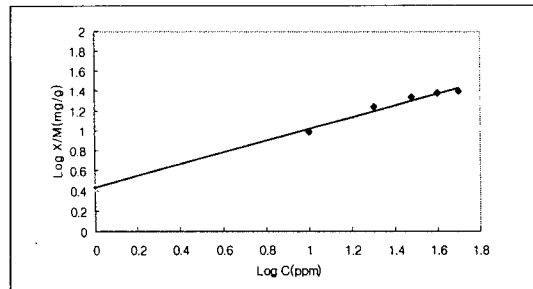


Fig. 5. Linearized Freundlich isotherm for sorption of Pb(II) onto Kangjin clay.

고 나와있다. 1/n값이 0.3~0.7의 범위 내에 포함되어 있는 경우에는 흡착이 오래 지속되므로 흡착이 효과적으로 이루어진다. 그러나 그 값이 2가 넘어가면 흡착이 매우 어렵다고 알려져 있다.<sup>17-18)</sup> 위 실험에서 나타난 결과로 보면 k값이 3.02로 다른 문헌에 비해서 값이 매우 크게 나타났다. 1/n은 0.434로 0.3~0.7범위 안에 포함되어 있으므로 흡착제로서의 적용이 가능하다고 생각된다.

5. 온도의 영향

온도가 중금속 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 온도를 30°C~90°C까지 변화를 주어 실험을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과를 보면 온도가 증가함에 따라 그 영향은 작지만 흡착정도가 작아지는 것으로 나타났다. 일반적으로 물리적인 흡착이 이루어지는 경우에는 온도가 증가할수록 용질의 무질서도 증가로 인해 흡착능이 감소한다. Fig. 6을 보면 이와 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서 점토의 흡착은 발열반응임을 확인할 수 있다.

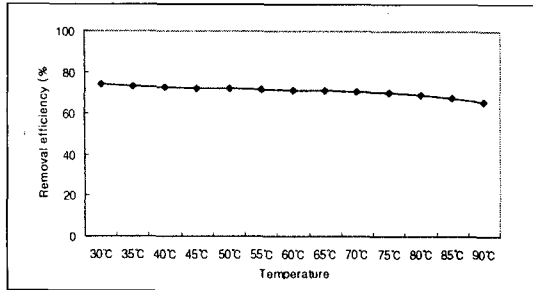


Fig. 6. Amount of Pb(II) Adsorption by Various Temperature.

6. Zn, Cu의 공존 이온효과

중금속이 공존하고 있을 때 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해서 Pb(II)+Zn(II), Pb(II)+Cu(II) 혼합 용액을 제조하여 실험을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

결과를 보면 Pb(II)와 Zn(II), Cu(II)가 공존하고 있을 때는 단일 중금속으로 있을 때보다 흡착량이 감소하는 것을 보여주었다. 이는 점토의 흡착반응이 경쟁적인 흡착반응임을 확인할 수 있었다. 흡착량은 Pb(II)+Zn(II) 혼합용액이 Pb(II)+Cu(II) 혼합용액에 비해서 그리 큰 차이는 없지만 약간의 흡착력이 높게 나타났다. 이온반경이 작을수록 흡착제 공극의 표면으로의 접근이 용이해져서 흡착이 더 잘된다는 흡착이론을 적용하면 수화반경이 더 작은 Cu가 흡착력이 더 우수하므로 Pb(II)와 더 경쟁적으로 흡착을 해야한다.

하지만 Cu(II) 간에 상호작용하는 힘이 흡착제와 Zn(II) 간에 상호작용하는 힘이 약해서 Cu(II)의 흡착력을 저하시킨다. 따라서 위의 두 가지 요인이 복합적으로 작용해서 두가지의 흡착력에 큰 차이를 보이지 않는 것으로 생각되어진다.<sup>19)</sup> Fig. 7의 결과로 보면, 용질이 흡착제에 분배하기보다는 흡착부위에 용질이 흡착되는 비교적 강한 용질의 uptake가 일어난다고 생각된다.<sup>13)</sup>

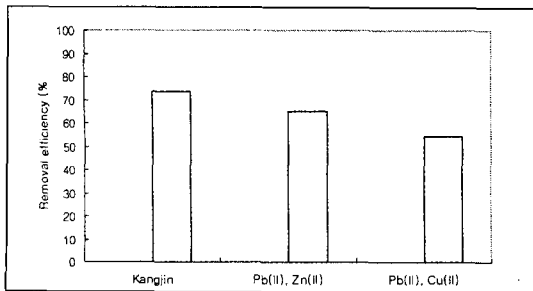


Fig. 7. Effect of coexisting Zn(II) and Cu(II) on Adsorption of Pb(II) onto domestics clay

7. 탈착 실험

한번 흡착이 이루어진 점토의 자원 재활용을 위해서 증류수와 1N-HCl을 사용하여 탈착 실험을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과를 보면 증류수보다는 1N-HCl을 이용한 탈착이 훨씬 높은 것으로 나타났다. 증류수는 약 6.2%만이 탈착되었고, 1N-HCl은 약 46.47%가 탈착되었다. 이는 산성 농도에서는 H<sup>+</sup>의 농도가 높기 때문에 H<sup>+</sup>와 Pb<sup>2+</sup> 사이에 경쟁이 일어나서 흡착되었던 Pb<sup>2+</sup>가 떨어져 나옴 그 부위에 다시 H<sup>+</sup>가 흡착되는 것으로 생각되어진다. 여기서 탈착이 이루어지는 주된 원인은 이온교환에 의해서 탈착이 일어나는 것으로 생각된다. 다른 연구결과에서 pH가 낮을수록 중금속은 용액으로 방출된다는 보고와도 일치를 보이고 있다.<sup>20)</sup>

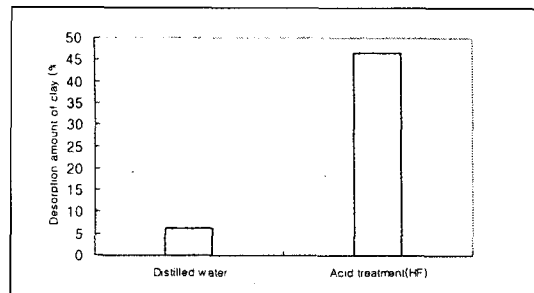


Fig. 8. Desorption amount of Kang Jin clay

IV. 결 론

본 연구에서는 각 지역의 가공하지 않은 천연점토를 무작위로 채취하여 그 특성을 알아보고 Pb(II)에 대한 회분식 흡,탈착 실험을 수행하였다. 또한 본 재활용 가능성을 알아보기 위해 탈착 실험을 연구하였다. 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 지역별 점토의 Pb(II) 흡착량에서는 강진<산청>진안>고령>폐 도자기>당진>이천 순으로 나타났고, 이때 강진토의 흡착률은 흡착평형 상태에서 약 73%정도로 나타났다. 그 외의 대부분의 점토도 50% 이상으로 흡착제의 가능성을 제시하였다.
2. 반응시간의 경과에 따른 점토의 Pb(II) 흡착 실험을 한 결과, 빠른 시간 내에 흡착부위에 도달해서 약 15분이 지나 흡착평형에 도달하는 것을 보였다. 이때의 흡착량은 약 90%정도였다.
3. 온도가 Pb(II) 흡착에 미치는 영향을 연구한 결과, 온도가 올라갈수록 흡착력이 약간이지만 감소하는 것으로 보아 대부분의 물리적 흡착처럼 점토의 흡착도 발열반응이라는 것을 알 수 있었다.

4. 점토의 중금속 흡착량은 Pb(II) 단일 용질로 존재하는 경우보다 Cu(II)나 Zn(II)가 같이 공존하고 있을 때 흡착량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

5. 산업화 적용을 위해 재활용을 목적으로 한 탈착 실험의 연구 결과, 증류수로 거의 용출이 되지 않던 Pb(II)이 1N-HCl로 반응시켰을 때 약 50%에 가까운 탈착능을 보였다.

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 변화 등도 고려하여 보아야 할 것으로 생각된다.

### 참고문헌

- 1) N. C. Das and 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 and A. Vetter : Removal of Heavy metals from wastewater by Adsorption on Sand, Industrial waste conference 29th Purdue Univ., 841, 1984.
- 5) 정안식 : Cd, Pb 및 Hg에 대한 독성과 그 해독에 영향을 주는 몇 가지 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) 이희수 : 점토광물의 구조, 공업진흥청, 국립공업시험원, 기술지도, 86-2, 1, 1986.
- 9) Y. C. Li and G. Gupta : Adsorption/Desorption of Hydrocarbon on Clay mineral, *Chemosphere*, **vol.28**, No.3, 627, 1994.
- 10) H. A. Elliott, M. R. Liberati, and C. P. Huang : Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils, *J. Environ. Quat.*, Vol. 15, No. 3, 214-219, 1986.
- 11) J. A. Smith, P. R. Jaffe, and C. T. Chou : Effect of Ten Quaternary Ammonium Cations on tetrachloromethane Sorption to Clay from Water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, No. 8, 1167-1172, 1990.
- 12) 大津賀望, 素大洋一 : 脱鐵 精製技術의 概要, *Ceramics*, **14(4)**, 313, 1979.
- 13) W. P. Inskeep and J. Baham : Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Montmorillonite and Low Surface Coverage, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 47, 660-665, 1983.
- 14) Petrasek Jr., Alberts C. and Iywin J. : Metals removals and partitioning inconventional waste water treatment plants, *JWPCF*, 55, 1180, 1983.
- 15) B. J. Brownwell, H. Chen, J. M. Coilirt, and J. C. Westall : Adsorption of Organic Cations to Natural Materials, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, No. 8, 1234-1241, 1990.
- 16) J. A. Smith, P. R. Jaffe, and C. T. Chou : Effect of Ten Quaternary Ammonium Cations on tetrachloromethane Sorption to Clay from Water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, No. 8, 1167-1172, 1990.
- 17) Maruyama T. and Hannah, S. A. : Metal removal by physical and chemical treatment process, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **47(5)**, 962-975, 1975.
- 18) H. A. Elliott, M. R. Liberati, and C. P. Huang : Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils, *J. Environ. Quat.*, Vol. 15, No. 3, 214-219, 1986.
- 19) M. A. F. Garcia, J. R. Utrilla, J. R. Gordillo, and I. B. Toledo : Adsorption of Zinc, Cadmium, and Copper on Activated Carbons Obtained from Agricultural By-products, *Carbon*, Vol. 26, No. 3, 363-373, 1988.
- 20) N. C. Das and M. Bandyopadhyay : Removal of Copper(II) Using Vermiculite, *Water Environment Research*, Vol. 64, No. 7, 852-857, 1992.