

제주 스코리아로부터 합성된 Na-P1 제올라이트에 의한 Cu 이온 제거

감상규·홍정연·현성수·안병준·이민규^{*}
제주대학교 환경공학과, 전북대학교 화학교육과, 부경대학교 화학공학부
(2001년 7월 14일 접수; 2001년 12월 28일 채택)

Removal of Copper Ion by Na-P1 Synthesized from Jeju scoria

Sang-Kyu Kam, Jung-Yeon Hong, Sung-Su Hyun,
Byoung-Joon Ahn^{*} and Min-Gyu Lee^{**}

^{*}Department of Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

^{**}Department of Chemistry Education, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

^{**}Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Manuscript received 14 July, 2001; accepted 28 December, 2001)

The removal performance of copper ion was studied using Na-P1 zeolites synthesized from Jeju scoria. The scoria which is found in large amounts in Jeju Island, was sampled at four regions, Jeju-shi Bonggae-dong(A), Pukcheju-gun Hanlim-eup Sangmyong-ri Mangoreum(B), Pukcheju-gun Hanlim-eup Keumag-ri(C) and Namcheju-gun Andeok-myun Dongkwang-ri(D). Synthetic Na-P1 zeolites used in this study were more effective than natural zeolite and scoria for the removal of copper ion. The removal performances of copper ion decreased in the order of Na-P1(D) > Na-P1(C) > Na-P1(B) > Na-P1(A) among Na-P1 synthesized from the scoria according to region. These results showed the same trend with cation exchange capacity(CEC) for each synthetic zeolite, i.e., the synthetic Na-P1 zeolite with a higher CEC showed a higher removal performance. The effective diffusion coefficients of copper ion by synthetic Na-P1 zeolites were one hundred and ten times higher than those by a pure zeolite 4A and the zeolite A synthesized from coal fly ash, respectively.

Key words : scoria, zeolite, copper, adsorption, Na-P1

1. 서 론

각종 유해물질과 유효성분의 제거 또는 회수하기 위한 합리적이고 효과적인 기술이 환경오염 방지와 부존자원의 재활용 견지에서 절실히 요구되고 있으며, 선진국에서는 폐수 중에 함유된 중금속의 제거 및 회수를 위해 다양한 처리법 개발이 진행되고 있다.¹⁾ 폐수로부터 중금속을 제거하기 위한 단위공정으로는 침전, 응집, 부상, 이온교환, 용매추출, 착염화, 여과, 증발, 막분리 방법 등을 들 수 있다.

Corresponding Author : Sang-Kyu Kam, Dept. of Environ. Eng., Cheju Nat'l Univ., Jeju 690-756, Korea
Phone : +82-64-754-3444
E-mail : sakyukam@cheju.cheju.ac.kr

흡착법 또는 이온교환법의 경우에는 흡착제로서 또는 이온교환제로서 활성탄, 실리카겔, 활성알루미나 및 이온교환 수지 등이 널리 사용되고 있는데, 이들은 물리화학적인 폐수 처리에 많이 사용되고 있으나 고가이기 때문에 흡착처리 능력이 우수함에도 불구하고, 일반적으로 대량 소비가 되지 않고 특수한 경우에만 이용되고 있어 풍부하고 손쉽게 구할 수 있으면서도 가격이 저렴하고 경제적인 재료의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.^{2,6)} 제주도 전지역 특히 기생화산지역에 널리 산재해 있는 스코리아는 화산폭발 할 때 분출된 여러 물질 가운데 다공질의 화산암, 화산모래, 기타 화산회 등이 혼합되어 있는 것으로 가볍고, 쉽게 파괴되지 않을 정

도의 강도를 지니고 있으며,³⁾ 또한 미생물 및 다른 물질이 부착할 수 있는 충분한 표면적을 가지고 있고⁴⁾, 가격이 저렴하므로 일반적인 흡착제의 구비요건을 충족시킬 수 있는 것으로 판단된다. 그러나 폐수중의 중금속 등 환경오염 물질의 제거에 많이 활용되고 있는 천연 제올라이트 등 다른 흡착제와 비교해서 스코리아의 중금속 흡착능이 낮다.^{4,6)}

현재 사용되고 있는 천연 제올라이트 중 양질의 제올라이트는 고가이고, 폐수처리용으로 이용되고 있는 제올라이트는 양이온 치환용량(CEC)이 낮아서 다량으로 사용해야 그 효과가 나타나는 결점이 있으므로 CEC가 높으면서도 저렴한 폐수처리용 제올라이트를 개발 보급하는 것이 시급한 실정이다.⁷⁾ 외국에서는 화력발전소의 석탄회, 카울린 및 화산 유리질 물질 등에 알카리를 처리하여 제올라이트를 합성하는 연구가 진행되어 왔으며,^{8,9)} 국내에서는 최근에 석탄회를 이용하여 제올라이트를 합성한 결과 등이 보고되고 있다.^{10,11)} 이는 석탄회의 실리카와 알루미나가 70% 이상으로 매우 높기 때문에 제올라이트로 합성될 수 있기 때문이다. 또한 중금속 제거에 응용한 결과 그 효율이 석탄회에 비해 매우 뛰어난 것으로 보고되었다.¹⁰⁾ 앞서의 연구 결과에서 스코리아도 석탄회와 마찬가지로 실리카와 알루미나 함량이 60% 이상으로 비교적 높으므로,^{3,4)} 이의 특성을 이용하여 제올라이트 합성을 검토했던 결과 Na-P1 등 제올라이트를 합성할 수 있었다.¹²⁾

본 연구에서는 화산지역이라는 제주의 지형학적으로 다량 산재해 있고, 부존 천연자원의 활용이라는 측면에서 상당한 관심이 되고 있는 스코리아의 다양한 물리화학적 특성을 고려하여, 대표적으로 수개 지역에서 채취한 스코리아로부터 합성한 Na-P1 제올라이트를 이용하여 폐수 중의 Cu 이온 제거능을 검토했다. 스코리아의 지역별에 따른 Na-P1 합성 제올라이트의 Cu 이온 제거능과 Cu 이온 제거에 미치는 영향인자인 Cu 이온 초기농도, pH 등의 영향을 조사하였다. 얻어진 실험 결과로부터 흡착능, 흡착속도, 유효확산계수 등을 산출하여 스코리아로부터 합성된 Na-P1 제올라이트의 폐수 중의 Cu 이온 제거에의 활용 가능성을 검토했다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 Na-P1 합성 제올라이트의 원료물질인 스코리아의 채취지역 및 색깔은 Table 1과 같다. Na-P1은 지역별 스코리아에 따라 반응조건은 조금씩 다르지만 NaOH 농도 1~2 M, 온도 100~120°C에서 합성되었다.¹²⁾

Na-P1 합성 제올라이트는 중성이 될 때까지 중류수로 충분히 세척하였고, 이것을 105°C에서 일정시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후, 입자 크기를 200/270mesh의 크기로 분류하여 사용하였으며, 이때 평균 입경은 0.018 mm 이었다.

스코리아 및 합성 Na-P1 제올라이트에 대해 1M CH₃COONH₄법¹³⁾으로 측정한 양이온 치환용량(CEC)은 Table 2와 같다. 합성된 Na-P1 제올라이트의 CEC는 지역별 스코리아에 따라 차이를 보였으며, 특히 Na-P1(D)의 CEC는 235 meq/100 g으로 원료 스코리아에 비해 57배의 높은 값을 보였다.

본 실험에 사용된 Cu 이온은 Aldrich사 제품의 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O을 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였다. Cu 이온 용액 조제는 탈이온 증류수로 10mM로 조제한 후 0.05~0.5 mM로 희석하여 사용하였다.

Table 1. The sampling regions and colors of scoriae used for the synthesis of Na-P1 zeolites

Symbol	Sampling region	Scorias	
		Color	Synthetic Zeolite
A	Jeju-do Jeju-shi Bonggae-dong	Dark gray	Na-P1(A)
B	Jeju-do Pukcheju-gun Hanlim-eup Sangmyong-ri Mangoreum	Yellowish brown	Na-P1(B)
C	Jeju-do Pukcheju-gun Hanlim-eup Keumag-ri	Reddish brown	Na-P1(C)
D	Jeju-do Namcheju-gun Andeok-myun Dongkwang-ri	Reddish brown	Na-P1(D)

Table 2. Cation exchange capacity(CEC) of scoriae and Na-P1 zeolites synthesized from those

Scoria	CEC (meq/100g)	Synthetic Na-P1 zeolites	CEC (meq/100g)
A	6.1	Na-P1(A)	162.5
B	3.4	Na-P1(B)	171.3
C	3.1	Na-P1(C)	173.8
D	4.1	Na-P1(D)	235.1

2.2. 실험방법

회분식 실험은 1 L 삼각 플라스크에 0.05~0.5 mM의 Cu 용액 500 mL를 넣은 후 여기에 일정량의 Na-P1 합성 제올라이트를 넣고 교반하면서 일정시간 간격으로 2 mL의 시료를 취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(VS-4000)를 이용하여 4000 rpm 이상에서 10분 동안 원심분리한 후 상등액을 Cu 이온 농도 분석에 사용하였다. 이 때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 20°C의 일정온도로 유지시켰으며, 시간에 따른 농도변화를 측정하여 평행에 도달하였을 때 실험을 종료하였다. 그리고 합성 Na-P1

제주 스코리아로부터 합성된 Na-P1 제올라이트에 의한 Cu 이온 제거

제올라이트를 함유하지 않은 Cu 이온 용액에 대해 공시험을 하여 실험 결과를 보정하였다.

Cu 이온 제거에 미치는 pH의 영향을 살펴보기 위해 0.2 mM의 Cu 이온 용액에 HNO₃/NaOH 용액으로 pH를 2, 3, 4, 5, 6 및 7로 조정하여 위의 실험과 같은 방법으로 실험하였다.

연속식실험에 사용된 칼럼은 내경이 0.75 cm, 길이가 약 15 cm 되는 유리관을 사용하였고, 충진된 합성 제올라이트의 위, 아래에는 유리섬유를 깔아 용액이 균일하게 관내를 흐를 수 있도록 하였다. 유입 원수는 peristaltic 펌프에 의해 상향류 방식으로 유입시키고, 유출액 중의 Cu 농도를 일정 시간 간격으로 취하여 분석하였다. 용액중 Cu 이온 농도는 원자 흡광광도계(GBC 904AA)로 324.7 nm에서 분석하였다.

중금속 이온의 평형 제거량 계산 방법은 아래와 같이 하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{1000M} \quad (1)$$

여기서, q_e 는 합성 제올라이트 단위 중량당 제거되는 중금속 이온의 양(mmole/g), C_0 는 중금속 이온의 초기 농도(mM), C_e 는 중금속 이온제거 평형 후 용액 중 잔류 중금속 이온의 농도(mM), V 는 용해된 중금속 이온의 부피(ml), 그리고 M 는 합성 제올라이트의 중량(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제주 스코리아의 물리화학적 특성

제주에는 368개에 달하는 기생화산이 존재하고 있고, 이들 기생화산은 생성환경, 분출물의 종류, 형성후의 용기, 차별침식, 용암류의 관입 및 화산 폭발 시의 가스 함량의 여하 등에 따라 그 형태와 조성에서 각각의 특징을 보인다. 제주도 화산쇄의 일종인 스코리아는 화산이 폭발하였을 때 분출된 여러 물질 가운데서 다공질의 화산쇄, 화산사, 기타 화산회 등이 융합하여 이루어진 화산성토로 알려져 있으며, 특히 제주도 기생화산 전역에 걸쳐 산출되고 있다.³⁾

3.1.1. 광물조성

스코리아는 지역 및 색깔에 따라 다소 광물 조성이 다르지만 주요광물은 사장석(Plagioclase), 휘석(Pyroxene), 자철석(Hematite), 감람석(Olivine) 및 비결정질의 유리질 등으로 알려져 있다.^{3,4)} 그 중 사장석은 Ca이 많은 Anorthite, 휘석은 Diopside가 주종을 이루며, Anorthite는 조암광물로서 CaAl₂Si₂O₈ 조성을 가진다며 보통 albite 결정이 10~0%, anorthite

결정이 90~100% 함유된 광물이다. 휘석은 인접한 4면체끼리 2개의 산소원자를 공유하는 규소 4면체의 단일 사슬로 된 결정구조를 갖고 있는데 제주 스코리아는 투휘석(diopside)으로서 CaMgSi₂O₆의 조성을 갖으며, 감람석은 금속을 함유하는 8면체 사슬이 독립된 SiO₄ 4면체들을 연결하고 있는 사방정계 결정구조를 가지며 보통 마그네슘 감람석(Mg₂SiO₄)과 철 감람석(Fe₂SiO₄)으로 나누어진다.

3.1.2. 화학적 조성과 물리적 특성

스코리아는 지역에 따라 조금씩 차이가 있으나 입자가 수 cm 정도의 조립질이 주를 이루며, 기공이 많고 가벼우며 색깔은 적갈색, 황갈색, 흑색 및 암회색을 띤다. 주성분은 SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃로 함량이 75%에 달하며,^{3,5)} 유기불순물의 함량이 비교적 적게 나타나는 안정된 화학조성을 갖는다. 색상에 따른 산화물의 조성비를 보면 SiO₂는 암회색 스코리아가 높은 함량치를 보이며, Al₂O₃는 황갈색과 흑색, Fe₂O₃는 적갈색, CaO는 흑색, MgO는 암회색, Na₂O + K₂O는 암회색과 적갈색, TiO₂는 청갈색 스코리아가 각각 높은 함량을 보인다.

스코리아의 물리적 특성³⁾을 보면, 내화도는 1,120 ~1,210°C이고, 흡수율은 17.7~32.5%로 높은 흡수율을 보인다. 마모율은 조직의 치밀, 강약, 균질, 기공의 과다 등 여러 가지 요인에 기인하는 것으로 47.25~67.22%로 일반 자갈이나 모래보다 높다. 단위 용적당 중량은 0.65~0.75g/cm³의 범위고, 스코리아의 기공내의 수분함유량에 기인하는 절대 건조비중은 1.31~1.90의 범위를 보이며, 표면 건조 비중 1.85~2.45보다 작다.

3.2. 합성 제올라이트의 Cu 이온 제거능 비교

3.2.1. Cu 이온의 초기 농도에 따른 제거능 비교

지역별 스코리아로부터 합성된 Na-P1(A), Na-P1(B), Na-P1(C) 및 Na-P1(D) 제올라이트의 Cu 제거능을 비교하기 위하여 Cu 이온의 초기농도를 0.05~0.5 mM로 변화시키고, 200/270 mesh의 각 합성 제올라이트 0.1 g을 가한 후 시간에 따른 농도변화를 조사하였다. 그중 Na-P1(A)에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 합성 제올라이트-Cu 계가 평형상태에 도달하는 시간은 60분 이내로, 송 등¹⁴⁾에 의한 천연 제올라이트 40 및 140 mesh 크기의 입자를 이용한 NH₄⁺이온 교환 평형시간(약 5시간)보다 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 이는 반응기의 실험조건(교반속도, 입자의 크기, 반응물질)의 차이에 의한 것으로 사료된다. 그림에는 나타나지 않았으나 다른 합성 제올라

이트에 의한 Cu 이온 제거에 대해서도 비슷한 경향을 보였다.

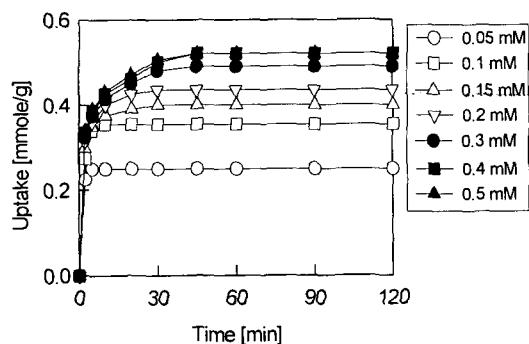


Fig. 1. Copper uptake profiles by Na-P1(A) at nonadjusted pH (zeolite weight: 0.1 g/500 mL; particle size: 200/270 mesh).

3.2.2. 지역별 스코리아에 따른 Na-P1의 Cu 이온의 제거능 비교

지역별 스코리아에 따라 합성된 Na-P1 제올라이트의 Cu 이온 제거능을 비교하기 위하여 Cu 이온 초기농도 0.4 mM에 대해 200/270 mesh의 Na-P1 0.1 g을 가한 후 측정한 흡착 제거량(q_e)을 Fig. 2에 나타내었다.

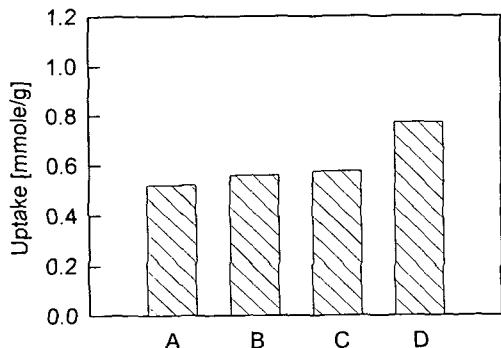


Fig. 2. Comparison of copper ion uptake(q_e) by Na-P1 synthesized from scoria with region at non-adjusted pH (zeolite weight: 0.1g/500 mL; particle size: 200/270mesh; copper ion concentration: 0.4 mM).

그림에서 보여지는 바와 같이 Na-P1에 의한 Cu 이온 흡착제거량은 Na-P1(D)에서 가장 높았으며, Na-P1(D)>Na-P1(C)>Na-P1(B)>Na-P1(A)의 순으로 감소하였다. 이 결과는 각 Na-P1의 CEC 235.1, 173.8, 171.3, 162.5 meq/100 g와 같은 경향이었다.

즉 각 Na-P1의 CEC가 클수록 Cu 이온 흡착 제거량은 증가하였다. 지역별 스코리아로부터 합성한 Na-P1들이 서로 다른 Cu 제거능을 보이는 것은 스코리아의 화학적 조성에 따라 합성되는 Na-P1의 수율에 차이가 나기 때문인 것으로 판단된다. 전 등¹²⁾의 보고에 의하면 Si/Al의 비가 제올라이트 합성에 크게 기여하고, 그 중 스코리아 D가 Na-P1 합성에 최적의 Si/Al 반응물 조성을 만족시켰다고 하였다.

Na-P1(D)에 의한 Cu 이온의 흡착 제거량을 Na-P1(A), Na-P1(B), Na-P1(C)와 비교해보면, 1.48배, 1.38배 및 1.34배 높은 제거량을 보였다.

3.2.3. 스코리아 및 천연 제올라이트와의 Cu 이온의 제거능 비교

본 실험에서 사용한 Na-P1(D)와 이것의 원료인 스코리아 D 및 천연제올라이트 DA(포항시 구룡포읍 대신리 崑)와의 Cu 제거능을 비교하기 위하여 각 흡착제의 양을 0.1 g으로 하고, Cu의 초기 농도를 0.2 mM로 하여 흡착 제거량을 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

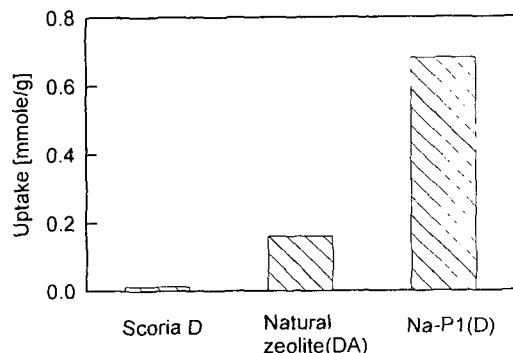


Fig. 3. Comparison of copper ion uptake for Na-P1(D), scoria D and natural zeolite(DA) (copper ion concentration: 0.2 mM adsorbent weight: 0.1 g/500 mL; particle size: 200/270 mesh).

그림에서 보여지는 바와 같이 Na-P1(D)의 Cu 흡착 제거량은 0.68 mmole/g 으로 천연 제올라이트 0.16 mmole/g, 스코리아 0.0115 mmole/g에 비해 약 4배, 60배의 월등히 높은 제거능을 보임을 알 수 있었다. 천연 제올라이트가 낮은 제거능을 보이는 것은 천연적으로 만들어졌기 때문에 결정 결함구조 또는 세공이 이물질로 막혀있기 때문으로 사료된다.

3.2.4. pH에 따른 영향

합성 제올라이트의 Cu 이온 제거에 pH가 미치는

제주 스코리아로부터 합성된 Na-P1 제올라이트에 의한 Cu 이온 제거

영향을 살펴보기 위해 0.2 mM의 Cu 용액에 HNO_3/NaOH 용액으로 pH를 2, 3, 4, 5, 6, 및 7로 다양하게 조정하고, 200/270 mesh의 Na-P1(D) 0.1 g을 가하여 Cu 이온 제거 실험을 하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 pH 변화에 따른 Cu 이온 제거량의 변화가 대단히 크다는 것을 알 수 있었다. 즉, pH가 감소할수록 Cu 이온의 제거량은 감소하였고, pH가 증가할수록 높은 흡착량을 나타내었다. 이는 낮은 pH에서는 높은 농도로 존재하는 H^+ 와 Cu이 함성 제올라이트의 제거 부위에서 경쟁에 의하여 감소되는 것으로 사료된다. 유동¹⁵⁾에 의하면 석탄화나 활성탄을 흡착제로 사용할 때 중금속 성분이 함유되어 있는 용액의 pH가 금속 수산화물이 형성되는 pH에 가까워질수록(즉 pH가 증가할수록) 흡착이 잘 된다고 하였으며, 본 실험 결과와 일치하고 있다.

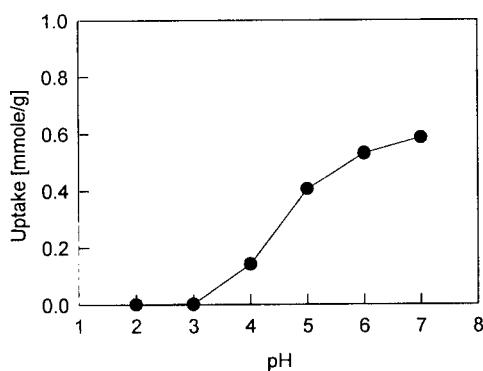


Fig. 4. Effect of pH on the uptake of copper ion by Na-P1(D) (zeolite weight: 0.1 g/500 mL; C_e : 0.2 mM; particle size: 200/270 mesh).

용액 중 중금속 이온을 제거할 때, 금속 수산화물이 형성되는 것과 중금속 이온 제거와는 염밀히 서로 다른 메카니즘으로 분류할 수 있다. 일반적으로 중금속 이온은 pH 7 이상에서는 수용액중의 OH 이온과 반응하여 음이온의 수산화 치이온을 형성하거나 중금속 이온과의 결합이 각 중금속 이온 수산화물의 용해도적(K_{sp})를 초과하게 되어 수산화 침전물을 형성하여 순수한 중금속 이온 제거 반응을 어렵게 한다.

3.3. Cu 이온 흡착 파라미터의 산출

3.3.1. 흡착 평형관계식

본 실험에서 사용한 합성 제올라이트에 의한 Cu 이온의 회분식 흡착실험에서 평형 관계식을 얻기 위하여 일반적으로 폐수 중의 특정 물질이 제올라이트에 의해 제거되는 양을 나타내는 Freundlich 모델식 및 Langmuir 모델식에 적용하여 검토하였다. 이들 모델식들은 표면의 특성과 제올라이트와의 친화성을 나타낼 수 있는 상수로서 표시된다.¹⁶⁾

Freundlich 모델식은 불균일한 표면을 가진 흡착체에 잘 적용되며 다음과 같이 나타내어진다.

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서 K 는 흡착용량을, n 은 흡착세기를 나타낸다. Langmuir 모델식은 보통 흡착분자간에 상호작용 없이 단분자 흡착의 가정 하에서 얻어진 식으로서 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (3)$$

여기서 q_{\max} 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며, b 는 Cu 흡착으로 인한 자유도의 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다.

실험적으로 흡착 평형 모델식을 구하기 위하여 실험 방법에서 기술한 평형제거량의 측정 방법에 따라 20°C에서 Cu 이온의 농도를 0.05~0.5 mM로 변화시킨 후 Cu 이온 용액을 pH를 4, 5 및 pH를 조정하지 않은 상태에서 평형제거량을 측정하였다. Na-P1(D)를 이용하여 Cu 이온의 흡착실험에서 얻어진 흡착평형관계는 Fig. 5와 같다.

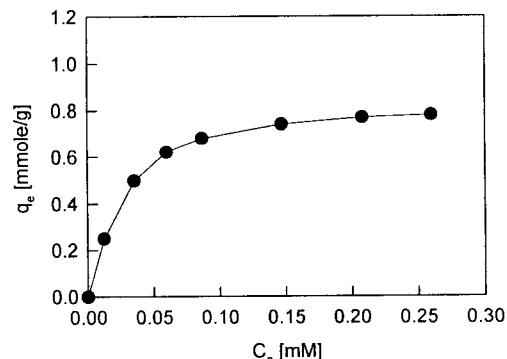


Fig. 5. Copper adsorption isotherm for Na-P1(D) at nonadjusted pH (zeolite weight: 0.1 g/500 mL; particle size : 200/270 mesh).

Cu 이온에 대해 Na-P1 합성 제올라이트의 종류에 따른 실험결과를 식 (2)의 Freundlich 식과 식 (3)의 Langmuir 식에 적용하여 얻어진 각각의 상수값들을 Table 3에 표시하였다. pH를 조정하지 않은

Cu 용액의 pH는 5.3~5.1였으나 합성 제올라이트를 넣자마자 pH는 합성 제올라이트의 종류에 따라 약간의 차이는 있지만 6.0~5.5의 범위로 크게 증가하였고, Cu 제거 평형 후에는 6.2~5.6의 범위로 더욱 증가하였다. 이는 합성 제올라이트 골조내의 이온과 용액중의 Cu 이온과의 이온 교환 이온에 의해 유래된 염기성이 높은 Na^+ 등에 의한 것으로 사료된다. Table 3의 r^2 을 검토해보면 합성 제올라이트에 의한 Cu 이온의 제거는 Freundlich 식 또는 Langmuir 식으로 표현할 수 있으나 Freundlich 식에 보다 적합성을 보임을 알 수 있었다. 합성 제올라이트에 의한 Cu 이온의 흡착용량(K) 및 최대 흡착량(q_{\max})은 pH 가 증가할수록 증가하였으며, 지역별 스코리아에 따라 합성된 Na-P1에서는 Na-P1(D) > Na-P1(C) > Na-P1(B) > Na-P1(A)의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 특히 Na-P1(D)는 다른 제올라이트에 비해 높은 흡착용량을 보임을 알 수 있었는데, 이는 다른 제올라이트에 비해 높은 CEC (235.1 meq/100 g)에 기인하는 것으로 사료된다.

Table 3. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the removal of copper ion by Na-P1 zeolites at pH 4, 5 and nonadjusted pH

Zeolite	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	K	$1/n$	r^2	q_{\max} (mmole/g)	b	r^2
Na-P1(A)						
pH 4	0.339	0.152	0.9657	0.281	100.3	0.9540
pH 5	0.588	0.184	0.9874	0.490	47.9	0.9177
nonadjusted pH	0.617	0.158	0.9851	0.518	68.7	0.8962
Na-P1(B)						
pH 4	0.388	0.166	0.9734	0.313	100.8	0.9485
pH 5	0.617	0.150	0.9612	0.522	72.8	0.9017
nonadjusted pH	0.657	0.141	0.9927	0.553	92.3	0.9055
Na-P1(C)						
pH 4	0.405	0.152	0.9615	0.327	136.4	0.9013
pH 5	0.643	0.140	0.9831	0.545	89.1	0.9126
nonadjusted pH	0.659	0.113	0.9872	0.567	150.7	0.8916
Na-P1(D)						
pH 4	0.491	0.120	0.9809	0.437	77.6	0.9504
pH 5	0.716	0.066	0.9904	0.636	148.2	0.9003
nonadjusted pH	0.868	0.091	0.9922	0.780	140.9	0.9528

3.3.2. 흡착속도

중금속 이온의 제거를 위한 공정의 설계를 위해

서는 중금속 흡착평형에 대한 연구와 더불어 흡착 속도도 고려되어야 하는데, 이것은 일반적으로 흡착 평형 모델식은 흡착평형에 도달했을 때의 제거 가능한 최대 흡착량과 이온에 대한 친화도를 제공하지만, 공정에 적용시 장치나 운영비에 직접적인 영향을 미치는 접촉시간을 결정하는데 필요한 단위시간당 합성 제올라이트의 중금속 이온의 제거량에 대한 자료는 제공해 주지 못하기 때문이다. 그러므로 중금속 이온 제거 공정에 사용될 흡착제를 선택하고자 할 때 선택기준으로 흡착속도를 아는 것은 매우 중요할 뿐만 아니라 흡착속도는 흡착세에 의한 중금속 이온의 제거 메카니즘을 밝히는데도 도움을 줄 수 있다.

Fig. 6은 pH를 조정하지 않은 용액에서 Na-P1(D)에 의한 Cu 이온의 흡착속도 실험결과를 각각 초기 속도법¹⁷⁾에 의해 흡착속도, r_{ad} (합성 제올라이트의 단위 시간·단위 무게당 Cu 이온의 흡착량)를 구한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보이지는 바와 같이 r_{ad} 는 초기농도 C_o 에 대해 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$r_{ad} \text{ (mmole/g · min)} = \frac{0.063C_o}{(0.0285 + C_o)} \quad (4)$$

Na-P1(D)에 의한 Cu 이온의 흡착능력을 흡착 평형관계식과 흡착속도를 이용하여 비교하여 보면 (Table 3), 초기농도 0.5 mM로 10분 동안 운전할 경우 Cu 이온의 흡착량은 각각 0.596 mmole/g으로 q_{\max} 값의 76% 이상 흡착되는 것을 알 수 있었다.

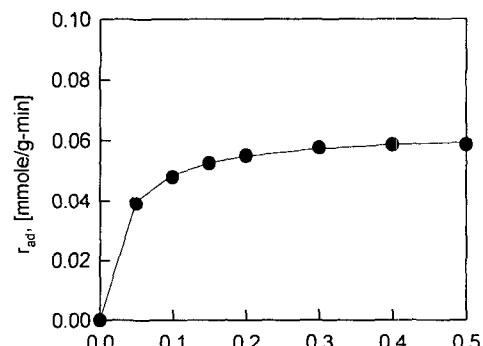


Fig. 6. Ion exchange rate of copper ion for Na-P1(D) at nonadjusted pH (zeolite weight: 0.1 g/500 mL; zeolite size: 200/270 mesh).

3.3.3. 유효 확산계수

합성 제올라이트 입자 내에는 micropore(작은 세

제주 스코리아로부터 합성된 Na-P1 제올라이트에 의한 Cu 이온 제거

공)에서 macropore(큰 세공)에 이르기까지 여러 가지 세공이 있다. 이들의 물리적, 화학적 성질은 입자 내 전역에서 일정하다고 보기는 어려우며, 국소적 값은 각기 다르다. 이 경우 물질 이동기구가 대단히 복잡하므로 일반적으로 합성 제올라이트를 균일한 물질로 가정하고 그와 같은 조건에서 얻어지는 확산계수를 유효확산계수라고 한다. 유효확산계수 D_L 은 합성 제올라이트 입자의 기공도, 기공의 지름, 굴곡도 및 확산물질의 성질에 좌우된다.

Boyd 등,¹⁸⁾ Helfferich¹⁹⁾ 그리고 Weber²⁰⁾는 일반적으로 물질전달 저항이 무시할 정도로 교반을 해 줄 경우에는 액축 경막저항이 무시되고 세공확산율 속단계가 된다고 하였으며, Boyd 등²¹⁾은 초기 단계 즉, $F(t) \leq 0.05$ 일 때는 $F(t)$ 를 식(5)과 같은 근사식으로 나타낼 수 있다고 하였다.

$$F(t) = \frac{L}{R} \sqrt{\frac{D_L t}{\pi}} = k(t)^{1/2} \quad (5)$$

따라서 흡착 전후의 액농도의 변화가 적은 조건에서 회분식 실험 결과로 $F(t)$ 를 $t^{1/2}$ 에 대해 도시하여 얻어지는 직선의 기울기로부터 식 (5)에 의해 입자내 확산계수를 구할 수 있다.

그러나 평형도달율이 커지면 Vermeulin²²⁾은 식 (5)로는 오차가 커지므로 식(6)과 같은 근사적으로 D_L 를 계산하는 것이 바람직하다고 추천하였다.

$$F(t) = \sqrt{1 - \exp(-\pi^2 D_L t / R^2)} \quad (6)$$

이를 선형화 하면 다음과 같이 표시된다.

$$\ln[(1 - q_e/q_e)^2] = -(\pi^2 D_L t / R^2) \quad (7)$$

여기서 R 은 합성 제올라이트의 입자반경을 나타낸다.

Fig. 1에서 보여지는 바와 같이 합성 제올라이트에 의한 구리 이온의 제거가 비교적 빠른 시기에 일어나므로 식 (5) 대신 식 (7)에 적용하여 검토하였다. pH를 조정하지 않은 Cu 이온의 초기농도 0.5 mM에 대한 각 합성 제올라이트의 실험 결과를 Fig. 7에 도시하였고, 이 그림의 기울기로부터 계산된 유효확산계수 D_L 를 Table 4에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 r^2 의 값은 대부분 0.9이상으로 비교적 식 (7)에 잘 적용됨을 알 수 있었고, 합성 제올라이트에 의한 D_L 은 $3.89 \sim 10.40 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 범위를 보였는데, 이는 순수한 제올라이트 A에 대한 Cu 이온의 D_L 의 값 약 $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 석탄 비산재로부터 합성된 제올라이트 A의 Cu 이온의 D_L 의 값 약 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ²³⁾ 보다 각각 10^3 배,

10배 높은 값을 보였다.

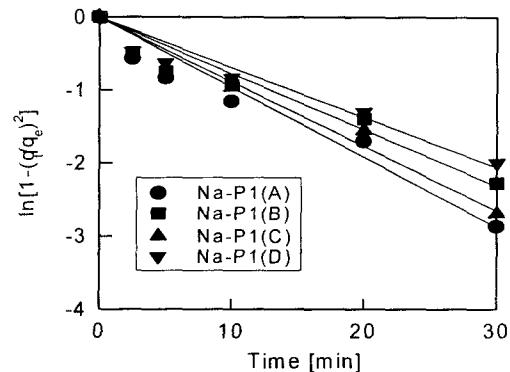


Fig. 7. Relationships of $\ln[1-(q/q_e)^2]$ and t for the removal of copper ion by synthetic zeolite (zeolite weight: 0.1 g/500 mL; copper ion concentration: 0.5 mM; particle size: 200/270 mesh).

Table 4. Effective diffusion coefficients of copper ion for synthetic zeolite at nonadjusted pH

Synthetic Zeolite	r^2	Slope	$D_L (\text{cm}^2/\text{sec})$
Na-P1(A)	0.9388	-0.0957	5.24×10^{-10}
Na-P1(B)	0.9640	-0.0845	4.43×10^{-10}
Na-P1(C)	0.9457	-0.0884	4.84×10^{-10}
Na-P1(D)	0.9724	-0.071	3.89×10^{-10}

^aobtained for the solution containing copper ion concentration of 0.5 mM and 0.1 g of synthetic zeolite with the particle size of 200/270 mesh.

3.4. 연속식 실험결과에 따른 제거능

회분식 실험에서 사용된 합성 제올라이트 중 Cu 제거능이 가장 우수한 Na-P1(D)를 칼럼에 2.5 cm로 충진시키고, 온도 20°C에서 유입 유속을 0.6 L/h로 일정하게 하고 Cu 이온의 농도를 0.1 mM로 일정하게 하여 칼럼 유출수의 농도를 원수의 농도로 나눈 값 (C/C_0)을 처리된 수용액의 부피에 해당하는 bed volume (BV)으로 나타낸 과과곡선(breakthrough curve)을 Fig. 8에 나타내었다.

그림에서 나타난 과과곡선에서 제거율이 90%인 점²⁴⁾을 Cu 이온의 과과점으로 할 때 과과용량 (breakthrough capacity)을 구하면, 본 실험조건에서 과과점은 4,076BV (4,500 mL)에서, 총의 완전한 포화는 13,043BV (14,400 mL)에서 나타났다. 그리고 과과점에서 제거용량(충진된 칼럼의 단위무게당 제거된 Cu 이온의 농도)은 0.448 mmole/g으로 나타났다. 총이 완전히 포화되었을 때 Cu 이온의 제거용량은

0.691 mmole/g으로 회분식 실험에서 검토한 최대 흡착량(q_{max})은 0.780 mmole/g의 약 90% 정도 보임을 알 수 있었다. Cu의 경우 본 실험과 유사한 조건으로 수행된 폐사과 껌질²⁵⁾과 비교해서 약 4배의 높은 처리효율을 나타내었다.

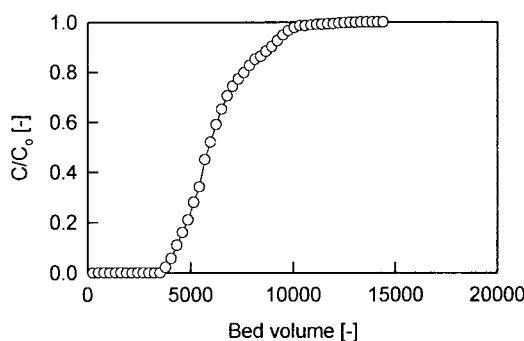


Fig. 8. Copper ion removal by Na-P1(D) in continuous fixed bed column (Temp.: 20°C; flow rate: 0.6 L/hr; bed length: 2.5 cm; initial copper ion concentration: 0.1 mM; particle size: 200/270 mesh).

IV. 결 론

본 연구는 화산지역이라는 제주도의 지형학적 특성 때문에 다량 산재해 있고 부존 천연자원의 활용이라는 측면에서 상당한 관심이 되고 있는 스코리아의 다양한 물리화학적 특성을 고려하여 대표적으로 제주시 봉개지역(A), 북제주군 한림읍 상명지역(B), 북제주군 한림읍 금악지역(C), 남제주군 안덕면 동광지역(D) 등 4개 지역에서 스코리아를 채취하여, 각 스코리아로부터 합성된 Na-P1 제올라이트[Na-P1(A), Na-P1(B), Na-P1(C), Na-P1(D)]를 사용하여 Cu 이온의 제거능을 검토했다.

1. 합성 제올라이트는 천연 제올라이트나 스코리아에 비해 월등히 높은 Cu 제거능을 보임을 알 수 있었다.

2. 지역별 스코리아에 따라 합성된 Na-P1에 대해서는 Na-P1(D)>Na-P1(C)>Na-P1(B)>Na-P1(A)의 순으로 감소하였다. 이러한 결과는 각 합성 제올라이트의 양이온 치환용량(CEC)과 같은 경향을 보였다. 즉 합성 제올라이트의 CEC가 클수록 높은 Cu 제거능을 보였다.

3. 용액의 pH가 증가할수록 합성 제올라이트의 단위 무게당 제거량은 높았다.

4. 합성 제올라이트의 Cu 이온 흡착은 Freundlich 식이 보다 나은 적합성을 보임을 알 수 있었고, 초

기속도법에 따라 합성 제올라이트의 종류, Na-P1의 종류 및 Cu 이온의 종류에 대해 구한 흡착속도는 평형용액에서와 같은 경향을 보였으며, 각 합성 제올라이트의 Cu 이온에 대한 유효확산계수는 순수한 제올라이트 4A에 비해 10³배, 석탄 비산재로부터 합성한 제올라이트 A에 비해 10배 높게 나타났다.

5. 연속식 반응기에서 Cu 이온에 대해 구한 최대 흡착용량은 회분식 실험 결과의 최대 흡착량과 비교적 잘 일치하였다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 제주대학교 두뇌한국 21사업에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

- EPA, 1991, Recovery of Metals from Sludge and Wastewater, EPA/600/s2-91/041, 548-028/40080, 127.
- Murakami, Y., 1981, New developments in zeolite science and technology, Proceeding of 7th International Zeolite Conference, Tokyo, August, 17-22.
- 윤정수, 1991, 북제주군 지역 기생화산(오름)에 관한 학술조사 보고서, 북제주군, 84.
- 조영우, 1999, 제주 Scoria의 중금속 흡착특성, 제주대학교 석사학위논문, 66.
- 이민규, 서근학, 1996, 제주 송이(scoria)를 이용한 중금속 흡착에 관한 연구, 한국환경과학회지, 5(2), 195-210.
- 감상규, 김덕수, 이민규, 1999, 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 2가 중금속 이온 제거능의 비교·검토, 한국환경과학회지, 8(3), 399-409.
- 문용택, 김태순, 1995, 연탄재 및 석탄재를 원료로 한 Zeolite합성과 이화학적 특성, 韓土肥誌, 28(1), 11-21.
- Henmi, T., 1987, Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment. Clay Sci., 6, 277-282.
- Okada Y., 1991, Synthesis of zeolite using fly ash on closed system. Jpn., J. Soil Sci. Plant Nutri., 62, 1-10.
- Kim, W. B., S. H. Jung and B. J. Ahn, 1997, Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash, J. Ind. Eng. Chem., 3(3), 185-190.
- 오영한, 1999, 석탄 비산재로부터 제올라이트 A의 합성과 합성 제올라이트의 중금속 흡착 특성, 서울시립대 석사학위논문.

- 12) 전병은, 김미영, 안병준, 이민규, 김상규, 1999, 제주 송이로부터 Na-P1 제올라이트의 합성, 응용화학, 3(1), 397-400.
- 13) Page, A. L., 1985, Methods of Soil Analysis (2nd ed.), Part 2, Chemical and Microbiological Properties, Am. Soc. Agron., Inc., Soil Soc. Am. Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 14) 송창수, 김희준, 정태학, 1998, 천연제올라이트의 암모늄 이온교환에 미치는 입자 크기 및 온도 영향에 관한 연구, 대한상하수도학회지, 12(3), 75-80.
- 15) 유정근, 홍성창, 김인기, 고경민, 이시진, 1997, 석탄화의 중금속 흡착제어특성에 관한 연구, 화학공학의 이론과 응용, 1(2), 841-844.
- 16) Al-Duri, B., Y.Khader and G. McKay, 1992, Prediction of Binarycomponent isotherms for adsorption on heterogenous surfaces, J. Chem. Technol. Biotechnol., 53, 345-352.
- 17) Fogler, H. S., 1992, Elements of Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., PTR Prentice-Hall, pp. 205-207.
- 18) Boyd, G. E., A. W. Adamason and L. S. Myers, 1947, The exchange adsorption of ion from aqueous solutions by organic zeolites (II): Kinetics, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2836.
- 19) Helfferich, F., 1962, Ion Exchange, McGraw-hill, New York, 584-587.
- 20) Weber, W. J. and J. C. Morris, 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. San. Eng. Div., Am. Soc. Civil Eng., 89, SA2, 31-40.
- 21) Boyd, G. E., Schubert and A. W. Adamason, 1947, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites(I), J. Amer. Chem. Soc., 69, 2818.
- 22) Vermeulen, T., 1953, Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion. Ind. Eng. Chem., 45, 1664.
- 23) Mantell, C. L., 1951, Adsorption, McGraw-Hill, New York.
- 24) Sleijko, F. L., 1985, Adsorption Technology: A Step by Step Approach to Process Evaluation and Application, Marcel Dekker, New York.
- 25) 이성호, 1997, 폐 사과 껌질을 이용한 폐수 중 중금속 제거 특성에 관한 연구, 한국과학기술원 박사학위논문, 150.