

고 기능성 수질 정화 여과재로서의 장석질 모래 활용연구

A Study of the Utilization of Feldspathic Sand as a Fortified Functional Filtering Material for Water Purification

고 상 모 (Sang-Mo Koh)* · 송 민 섭 (Min-Sub Song) · 흥 석 정 (Seok-Jeong Hong)

한국지질자원연구원 지질기반정보연구부 광물자원연구실
(Mineral Resources Research Group, Geology and Geoinformation Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea)

요약 : 국내 정수장에서는 여과사를 이용하여 원수를 정수하는 급속 및 완속 여과시스템을 이용하고 있다. 대부분의 여과사는 해사인 규사로써, 구성광물의 광물학적 특성이 매우 제한되어 중금속이나 유기 오염물의 여과능력이 높은 편이 아니다. 따라서 항상 예기치 않게 발생될 수 있는 오염된 원수를 효율적이고 경제적으로 여과할 수 있는 여과물질 개발이 요구되고 있다. 따라서 이 연구에서 해사를 대체할 수 있는 화강암 풍화산물인 장석질 모래에 일정량의 불석을 혼화하여 원수를 여과하였을 때 일어나는 지화학성의 변화 및 Cd, Cu, Pb와 같은 중금속의 제거능력을 시험하였다. 시험 대상 물질은 현재 정수장에서 사용하는 주문진 규사와 이 연구에서 제조된 장석질 여과사, 장석질 혼합사 I(불석 10% 혼화), 장석질 혼합사 II(불석 20% 혼화)이다.

장석질 혼합사 I 및 II는 주문진 규사와 장석질 여과사에 비해 대부분의 양이온 및 음이온이 높게 용출되었으며, Si, Ca, SO₄ 이온 용출은 Al, NO₃, Fe, K, Mg, P에 비해 높게 일어났다. 제올라이트의 함량을 높인 혼합사 II가 혼합사 I에 비해 Na, Ca, Al과 같은 양이온의 용출농도가 보다 높게 일어났으며, 이 양이온들은 크리노틸로라이트 계열의 제올라이트로부터 주로 용출되었다. 주문진 규사와 장석질 여과사는 Cd, Cu, Pb에 대해 제거능이 거의 없거나 약한 제거율을 보였다. 이에 반하여 장석질 혼합사 I, II는 Cd과 Cu에 대해 낮은 제거율을 보였으나 Pb에 대해서는 상대적으로 매우 높은 제거율을 보였다. 장석질 혼합사 I, II는 저농도(100 ppm)의 Cd, Cu, Pb에 대하여 비교적 높은 제거율을 보이는 것으로 나타났으며, 장석질 혼합사 II는 저농도(100 ppm)의 Pb 용액과 반응시킨 경우 상당히 높은 제거율(90.7%)을 보였다. 고농도(500 ppm) 영역에서는 장석질 혼합사 I, II는 Cd의 흡착량이 Cu, Pb에 비하여 높게 나타났으며, 제거율도 각각 24.0%, 28.2%로 가장 높게 나타났다. 제올라이트의 혼합비가 10%에서 20%로 증가할수록 중금속의 흡착량과 제거율이 향상되었다. 이는 장석질 혼합사를 여과사로 이용할 경우 제올라이트를 적정 비율로 혼화하면 높은 중금속 제거 효과가 있는 것으로 판단된다.

주요어 : 정수장, 여과사, 혼합여과사, 용출, 중금속, 제올라이트, 흡착능, 제거능력

ABSTRACT : Domestic water treatment plants operate the rapid and slow filtering system using the filtering sands. Most of them are composed of beach sands, which have less sorption capacity of heavy metals as well as organic contaminants. Therefore, the development of fortified functional filtering materials with high removal capacity of organic and inorganic contaminants is needed to

*교신저자: kohsm@kigam.re.kr

prevent the unexpected load of contaminated source water. This study aims to test the hydrochemical change and the removing capacity of heavy metals such as Cd, Cu, and Pb on the Jumunjin sand, feldspathic sand(weathering product of Jecheon granite), feldspathic mixing sand I(feldspathic sand mixed with 10 wt% zeolite), and feldspathic mixing sand II (feldspathic sand mixed with 20 wt% zeolite).

Feldspathic mixing sand I and II showed the eruption of higher amounts of cations and anions compared with the Jumunjin sand and feldspathic sand. They also showed higher eruption of Si, Ca, SO₄ ions than that of Al, NO₃, Fe, K, Mg, and P. Feldspathic mixing sand II caused higher eruption of some cations of Na, Ca, Al than feldspathic mixing sand I, which is the result controlled by the dissolution of zeolite. Jumunjin sand and feldspathic sand showed very weak sorption of Cd, Cu and Pb. In contrast to this, feldspathic mixing sand I and II showed the high sorption and removal capacity of the increasing order of Cd, Cu and Pb. Feldspathic mixing sand II including 20% zeolite showed a fortified removal capacity of some heavy metals. Therefore, feldspathic mixing sand mixed with some contents of zeolite could be used as the fortified filtering materials for the water filtering and purification in the domestic water treatment plants.

Key words : water treatment plant, filtering sand, filtering mixing sand, eruption, heavy metal, zeolite, adsorption capacity, removal capacity

서 언

산업적으로 활용되는 천연의 산업원료광물은 각 광물의 특성에 따라 다양한 용도로 활용되어 산업에 이바지하여 왔다. 장석은 중요한 요업원료자원(세라믹, 범량, 타일, 도자기 유약용 등)이나 공업원료자원(유리원료, 플라스틱 및 페인트 총전재, 농업용 비료 등)으로서 오랫동안 활용되어 오고 있다. 그러나 고전적 용도의 일반적 활용분야에 부가하여 새로운 분야로의 용도 개발 및 성능을 강화시킨 저품위 원료광물의 활용기술 개발은 국내 자원의 고갈과 아울러 산업사회의 변화에 부응하는 시대적 요구사항이다.

이 연구는 제천 봉정 장석광산에서 산출되는 제천 화강암 풍화물인 장석질 모래의 정수장 여과사로의 활용을 위한 기초 연구로서 수행되었다. 현재 정수장에서 사용하는 여과사는 해사가 대부분이어서 가까운 미래에 환경문제 등으로 인해 개발이 제한을 받게 될 것으로 예측된다. 또한 현재 사용하는 여과사는 규사로서, 대부분 석영으로 구성되어 있기 때문에 일반적인 여과 이상의 오염물 흡착효과는 기대하기가 어렵다. 따라서 육상에서 산출되는 모래입자의 크기를 갖는 화강암 풍화물인 장석질 물질이 정수장 여과사로써 활용될 수 있는지를 검토하여 장기적으로 현재 사용하는 해사를 대체하고자 하는 것이 이 연구의 목적이기도 하다. 그러나 정수장

원수의 여과용 또는 수질개선용의 활용을 위해 서는 부유물, 무기 및 유기 오염물을 흡착하는 능력이 높아야 되기 때문에 일부 흡착성이 높은 물질을 혼화하여 고 기능성을 부가하여야 한다. 고 기능성 여과재는 기존의 여과층내에 활성탄이나 안트라사이트층을 부가하여 이중여과 형식으로 사용하는 사례가 있으나, 활성탄은 고가이며 또한 안트라사이트와 함께 2차 오염물로서 다시 처리해야 하기 때문에 사용이 극히 드문 실정이다(박석환과 박홍수, 1992; 차상백, 1987). 기존 여과사에 고 효율성의 기능성 물질을 첨가하고, 첨가된 물질이 여과사의 한 구성물질로 작용하여, 여과능이 강화되고 2차오염이 되지 않는다면 이는 효율적인 여과물질로서 활용될 수 있을 것이다.

천연광물 중 제올라이트의 중금속 흡착에 관련된 연구 결과가 매우 많은 편이며(노진환, 2003; 민병현과 최진원, 1997; 심상권 외, 2000; 김덕수와 감상규, 1997), 기타 일라이트와 할로이사이트의 중금속 흡착연구(추창오 외, 1998) 및 벤토나이트의 중금속 흡착 특성연구(정찬호와 정기영, 2000) 등이 있다. 특히 국내산 제올라이트를 이용한 중금속 이온 흡착특성에 대한 노진환(2003)의 연구에서 국내에서 산출되는 크리높틸로라이트 계열의 제올라이트 광석을 사용하는 것이 활용성, 경제성 및 효율성을 고려할 때 적절하다고 제안된 바 있다. 본 연구는 이러

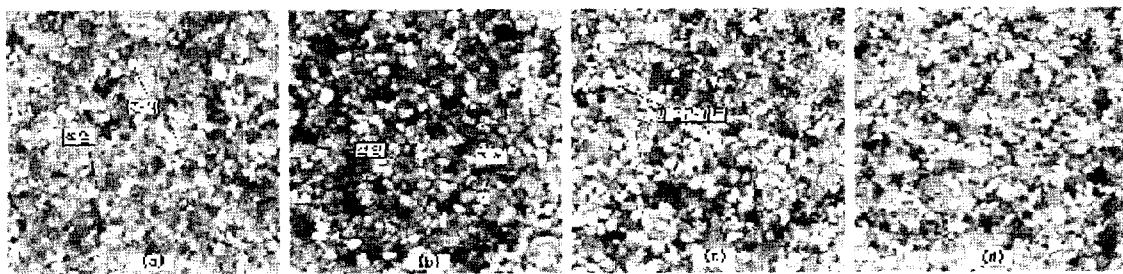


Fig. 1. Photographs of the filtering materials. (a) Jumunjin sand, (b) Feldspathic sand, (c) Feldspathic mixing sand I, (d) Feldspathic mixing sand II.

한 연구결과를 바탕으로 장석질 모래에 일정량의 크리노틸로라이트 계열의 제올라이트를 혼화하여 중금속 흡착능력을 강화하기 위하여 시도되었다.

대상물질 및 실험방법

대상물질

이 연구를 위해 사용된 여과재 물질은 4종으로 주문진 규사, 장석질 여과사, 장석질 혼합사 I 및 장석질 혼합사 II이다. 주문진 규사는 강원도 주문진에서 산출되는 해사로 동호광업(주)에서 개발하고 있으며, 현재 여러 정수장에서 급속 여과사로 활용되고 있다. 장석질 여과사는 제천봉정 장석광산에서 생산되는 화강암 풍화물로서 C급 장석에 해당한다. 이 C급 장석은 제천 화강암의 풍화물로서 주로 장석 및 석영으로 구성되고, 장석의 함량이 매우 높은 것이 특징이며 흑운모, 각섬석 및 자철석이 일부 수반된다 (Fig. 1). 장석은 미퍼사이트(microperthite)에 속하는 카리-장석(K-feldspar)의 일종이다(김대업 외, 1996). 장석질 혼합사 I은 장석질 여과사와 제올라이트를 9:1로 혼합한 물질이며, 장석질 혼합사 II는 장석질 여과사에 제올라이트를 8:2로 혼합한 물질이다. 혼화된 제올라이트는 현재 국내 광물가공업체인 일성 케미컬에서 생산되고 있는 제품이며, X-선 회절분석결과 크리노틸로라이트로 주로 구성되고, 소량의 모녀나이트와 석영이 수반된다.

실험에 사용된 각각의 여과재는 Fig. 1과 같다.

대상물질의 특성

4종의 여과재에 대하여 정수장 여과사로서의 품질을 확인하기 위하여 주문진 규사를 포함하여 각각의 여과재에 대한 품질을 수도용 여과모래 시험방법(한국상하수도협회 규격 KWFA F100)에 의해 직접 측정하였다(한국상하수도협회, 1989). 측정항목은 유효경(effective grain size), 균등계수(uniformity coefficient), 최소경 및 최대경(minimum size and maximum size), 세척탁도(washing turbidity), 비중(specific gravity), 강열감량(ignition loss), 마모율(abrasion ratio), 염산가용율(dissolved rate with HCl) 등으로써, 결과는 Table 1과 같다.

각각의 측정 항목 및 실험방법은 다음과 같다. 우선 약 100 g의 건조시료를 준비하여 세척탁도를 측정하였으며, 약 2 kg의 건조시료(105 ~ 110°C, 3 hr)를 준비하여 체가름(유효경, 균등계수, 최소경 및 최대경), 비중, 강열감량, 마모율, 염산가용율 등을 측정하였다. 세척탁도는 시료 30 g을 중류수 300 mL에 넣어 1분간 150회의 비율로 혼합한 후 3분간 정치하여 상동액의 탁도를 HACH 사의 2100N 탁도계(Turbidimeter)를 이용하여 측정하였다. 체가름은 건조시료를 0.3~2 mm 범위의 체를 이용하여 통과 중량을 측정하여 누진%로 나타낸 입도누적곡선을 바탕으로하여 유효경, 균등계수, 최소경 및 최대경을 계산하였다. 비중은 시료 30 g을 비중병에 넣고 중류수를 채워 수욕상에서 30분간 중탕한 후 상온으로 냉각시켜 측정하였다. 강열감량은 시료 10 g을 도가니에 넣어 925±25°C에서 30분간 가열한 후 상온으로 냉각시켜 측정하였다. 마모율은 시료 100 g을 300 μm 체로 쳐서 나눈 후 체위에 남아있는 모래 약 50 g을 10 mg까지 정확

Table 1. Properties of the filtering materials used in this study

Properties	Jumunjin sand	Feldspathic sand	Feldspathic mixing sand I	Feldspathic mixing sand II
Effective grain size(mm)	0.754	0.337	0.362	0.342
Uniformity coefficient	1.436	2.455	2.529	2.665
Specific gravity	2.63	2.62	2.54	2.44
Ignition loss(%)	0.27	0.97	1.85	2.71
Abrasion rate(%)	0.73	2.00	1.47	1.66
Washing turbidity(NTU)	19.4	40.9	403	792
Dissolved rate with HCl(%)	0.132	0.689	1.644	2.509
Maximum size(mm)	2.0	1.7	1.7	1.7
Minimum size(mm)	0.3	0.3	0.3	0.3

Table 2. Classifications and general properties of filtering sand (Korea Water and Wastewater Works Association, 1997)

Properties	Slow filtering sand	Rapid filtering sand (I)	Rapid filtering sand (II)
Effective grain size(mm)	0.3~0.45 mm	0.45~0.7 mm	0.8~1.2 mm
Uniformity coefficient	< 2.0	< 1.7	< 1.6
Specific gravity	2.55~2.65	2.55~2.65	2.55~2.65
Ignition loss(%)	< 0.7	< 0.7	< 0.7
Abrasion rate(%)	< 3	< 3	< 3
Washing turbidity(NTU)	< 30	< 30	< 30
Dissolved rate with HCl(%)	< 3.5	< 3.5	< 3.5
Maximum size(mm)	< 2.0	< 2.0	< 2.0
Minimum size(mm)		> 0.3	> 0.3

히 달아 황동제 통에 강구 5개와 함께 넣어 밀폐한 후, 1분간 150~200회로 3분간 상하로 강하게 훼는 후 다시 체로 쳐서 가름하고, 체 위에 남아있는 모래의 중량을 구하여 측정하였다. 염산가용율은 시료 10 g에 미리 37~40°C로 가온한 염산(1+1) 50 mL를 가한 후, 배양기 속에서 1시간 정착시킨 후 측정하였다.

수도용 여과모래 시험방법에 따른 측정결과를 바탕으로 Table 2에 나타난 상수도 시설기준에 근거한 정수용 여과사의 품질 기준(한국상하수도협회, 1997)을 적용하여 보면, 실험에 사용된 주문진 규사는 급속여과사로써 활용가능하며, 장석질 여과사 및 장석질 혼합사 I, II는 완속여과사로써 합당한 물성을 나타낸다.

실험방법

여과재 용출실험방법

여과사를 장기간 이용할 경우 폐수의 계속적

유입이나 세척의 반복에 따라 대상물질의 구조변화 또는 자체 용출물질에 의한 여과수의 지화학성 변화가 초래될 것이다. 따라서, 여과재로서의 활용이 고려되고 있는 주문진 규사, 장석질 여과사, 장석질 혼합사 I, 장석질 혼합사 II에 대한 용출실험을 실시함으로써 원수의 지화학성 변화 및 중금속 폐수 등의 여과처리 과정 중에 미칠 수 있는 영향을 알아보았다. 이 용출실험은 시료 40 g과 중류수 200 mL를 혼합하여 진탕 시켰으며, 1, 2, 3, 4, 5, 15시간으로 반응시간을 달리하였다. 용출 후 3,000 rpm에서 30분 동안 원심 분리시켜 상등액의 성분분석을 실시하였다. 상등액의 성분분석은 충남대학교 공동실험관에서 음이온 성분은 IC(Waters Corporate Headquarters, Waters 2690), 양이온 성분은 ICP-MS(Perkin-Elmer corp., Elan 6000)를 이용하여 분석되었다.

중금속 흡착실험방법

주문진 규사, 장석질 여과사, 장석질 혼합사 I, 장석질 혼합사 II를 대상으로 하여 중금속에 대한 제거능 평가를 위해 Cu, Cd, Pb를 선정하여 중금속 흡착실험을 실시하였다. 시료 3 g을 농도가 100 ppm인 중금속 용액 30 mL과 교반시켜 시간에 따른 액상의 잔류 농도를 측정하여 평형 농도에 도달하는 시간을 확인하였다. 이를 바탕으로 시료 3 g을 취하여 농도가 100, 200, 300, 400, 500 ppm인 중금속 용액 30 mL와 충분한 시간 동안 빗취(batch) 흡착실험을 실시함으로써 대상물질에 대한 중금속의 흡착경향을 알아보았다. 중금속인 Cu, Pb 및 Cd 분석은 충남대학교 공동실습관에서 ICP-MS(Perkin-Elmer corp., Elan 6000)를 이용하여 분석되었다.

결과 및 고찰

용출실험 결과

시료 40 g과 중류수 200 mL를 혼합한 후 최소 1시간, 최대 15시간으로 반응시간을 달리하여 용출실험을 실시하였고, 그 상등액의 성분분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

주문진 규사와 장석질 여과사의 경우 음이온인 F와 SO₄ 성분이 다량 용출되며, 초기 1~2시간 내 빠르게 용출되다가 점차 평형을 이루었다. 주문진 규사가 장석질 여과사에 비해 다소 높은 F와 SO₄ 성분이 용출된다. 주문진 규사는 초기 K, NO₃, Ca 성분이 빠르게 용출되었으며, 시간이 경과함에 따라 Ca이 미량성분 중 가장 높은 용출농도를 보였다.

장석질 여과사는 주문진 규사보다 K을 제외한 Si, Ca, NO₃, Na 등이 높은 농도를 보이는 것으로 나타났다. 초기에는 Ca, Na, NO₃ 성분이 빠르게 용출되었으며, Si는 시간이 지날수록 용출량이 증가하면서 15시간 이후에는 가장 높은 용출농도를 보였다. 이는 실험 대상물질로 사용된 장석질 여과사의 대부분을 차지하는 미퍼사이트(micropertite)로부터 실리카가 느린 속도로 용출됨을 의미한다.

장석질 혼합사 I, II의 경우 다량의 Na과 F이 용출되는 것으로 나타났다. 제올라이트 함유량이 10%인 혼합사 I에 비해 20%의 제올라이트를 함유하는 혼합사 II가 Na, Ca, Al과 같은 양이

온의 용출농도가 높은 것은, 대체로 이들 양이 온들이 크리노틸로라이트의 용해에 지배된 결과로 추측된다. 혼합사 I과 II는 장석질 여과사에 비해 대부분의 성분들이 높은 농도로 용출되었으며, 특히 Si 성분이 현저하게 증가하였고, 장석질에서 극히 미량의 용출을 보이던 Al 및 SO₄ 농도가 높게 나타났다. 이는 제올라이트를 첨가하면서 장석질 여과사는 매우 차별적인 지화학성을 나타냄을 보여주는 결과이다.

중금속 흡착실험 결과

대상물질에 대한 중금속 흡착실험에 앞서 충분한 반응시간 도출을 위한 평형실험을 실시하였다. 10분 단위의 경과시간에 따라 중금속 용액의 잔류 농도를 측정하였으며, 그 결과를 Table 3과 Fig. 3에 나타내었다. 평형실험 결과, 주문진 규사는 Cd, Cu, Pb에 대해 흡착능이 거의 없는 것으로 나타났으며, 장석질 여과사의 경우 Cd, Cu에 대한 흡착을 보이지 않았으나 Pb에 대해서는 약간의 흡착능을 나타내었다. 장석질 혼합사 I, II의 경우 Cd과 Cu에 대해 낮은 흡착능을 보였으며 Pb에 대해서는 상당히 높은 흡착능을 보였다. 또한 흡착능은 Pb>Cd>Cu 순으로 나타났다(Fig. 3).

평형실험 결과, 대상 시료에 대한 중금속 용액의 흡착반응은 1시간 이상의 반응시간이 필요한 것으로 판단되어 이를 근거로 충분한 중금속 흡착이 진행될 수 있도록 3시간의 흡착반응 실험을 실시하였다.

주문진 규사와 장석질 여과사의 경우 중금속에 대한 제거능이 거의 없는 것으로 판단되어 흡착실험에서 제외하였고, 혼합된 제올라이트의 영향으로 중금속 제거율이 비교적 높게 나타난 장석질 혼합사 I, II를 대상으로 흡착실험을 실시하였다. 중금속 흡착실험 결과는 Table 4와 Fig. 4에 각각 나타내었다.

장석질 혼합사 I, II의 Cd과 Cu의 흡착은 농도의 증가에 따라 매우 비례적으로 흡착이 일어나는 C-형의 흡착거동을 보이나, Pb의 경우는 저농도에서 높은 흡착이 초래되고 고농도에서는 거의 그 이상의 흡착이 일어나지 않거나 약한 흡착이 일어나는 L-형의 흡착거동을 보인다(Fig. 4). 중금속 용액(Cd, Cu, Pb)의 농도가 높아 질수록 각 중금속 이온에 대한 흡착량은 증가하

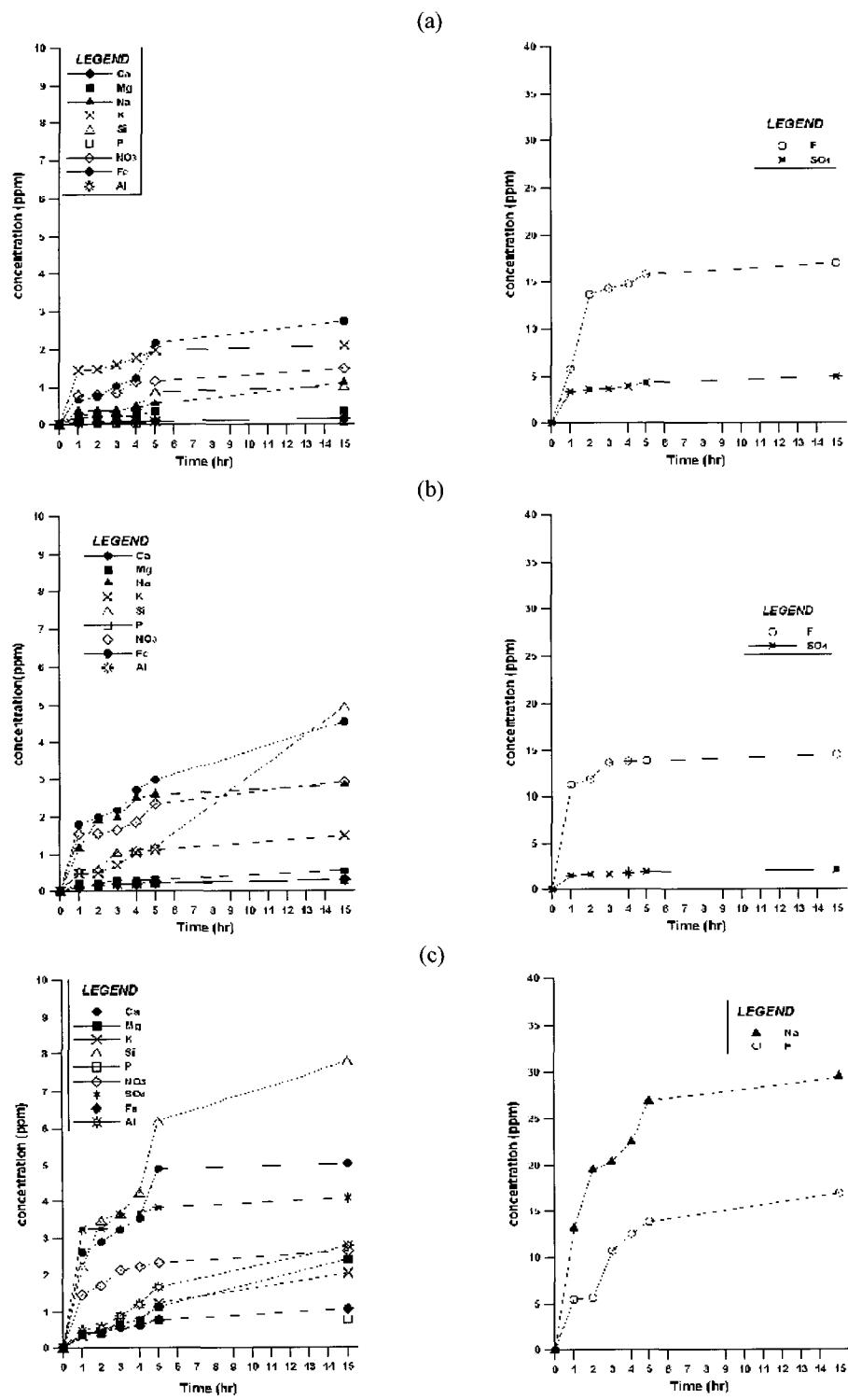


Fig. 2. Erupted components of the filtering materials on time. (a) Jumunjin sand, (b) Feldspathic sand, (c) Feldspathic mixing sand I, (d) Feldspathic mixing sand II.

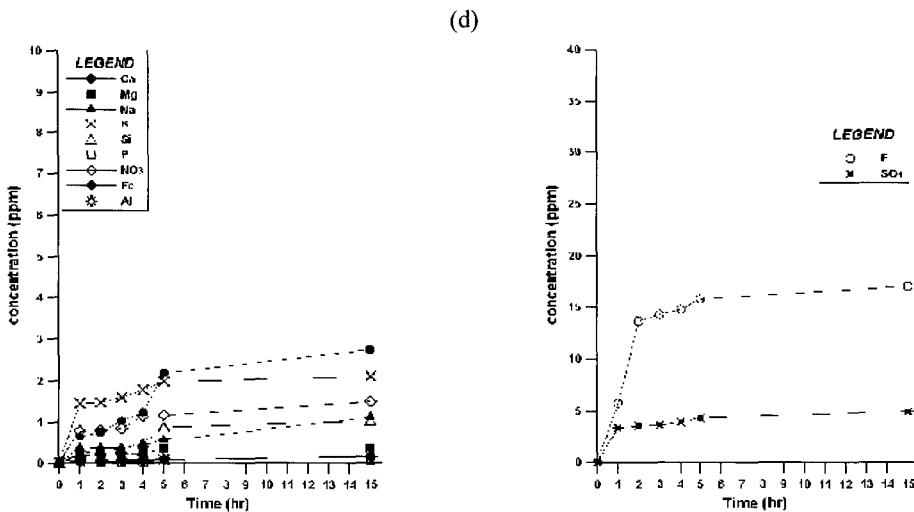
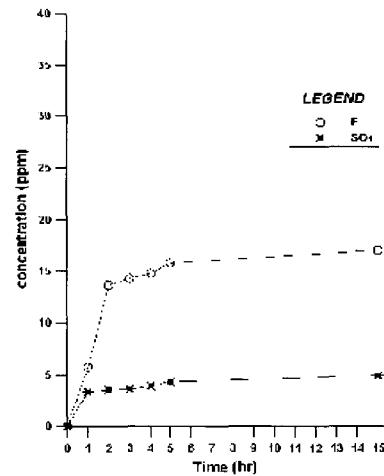


Fig. 2. (Continued)

Table 3. Results of the equilibrium test with reaction time on each sample in the 100 ppm Cd, Cu and Pb solutions, respectively

Sample	Reaction time (min)	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
Jumunjin sand	10	99.85	99.93	99.77
	20	99.91	99.89	99.82
	30	99.87	99.93	99.89
	40	99.95	99.92	99.62
	50	99.94	99.90	99.85
	60	99.88	99.91	99.65
Feldspathic sand	10	99.95	99.99	96.54
	20	99.80	99.95	95.74
	30	99.90	99.96	93.75
	40	99.92	99.95	92.06
	50	99.17	99.98	93.35
	60	99.21	99.96	89.01
Feldspathic mixing sand I	10	97.03	99.96	63.90
	20	93.31	99.93	59.68
	30	91.16	99.95	58.90
	40	93.84	99.93	51.34
	50	91.21	99.96	50.34
	60	93.31	99.92	44.42
Feldspathic mixing sand II	10	85.24	98.73	41.40
	20	83.58	96.44	34.27
	30	83.29	97.11	29.99
	40	68.02	98.78	23.27
	50	69.05	99.66	20.07
	60	68.80	96.85	17.06



지만 제거율은 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 동일조건하에서 제올라이트의 단위 무게당 흡착량은 일정한 반면에 상대적으로 중금속 이온의 농도가 높기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 김덕수와 김상규(1997)의 천연 제올라이트를 이용한 중금속 이온의 제거 실험에서 중금속 용액의 농도가 높아질수록 제거율은 감소되었다는 연구 결과와 유사함을 알 수 있다.

중금속 흡착의 지배요인은 각 광물과 수용액 간의 이온교환작용이며, 이는 각각의 여과사로부터 용출되는 용출성분들과 중금속 용액들과의 이온교환작용의 특징을 파악함으로써 설명할 수 있다. 민병현과 최진원(1997)은 제올라이트를 이용한 폐수중의 중금속 흡착특성 연구를 통해 제올라이트를 Na, K, Ca 등으로 치환하여 중금속 이온과 흡착반응을 실시한 결과, Pb의 경우는 Na, K, Ca 형 제올라이트 모두에 대하여 흡착량이 높게 나타났으며, Cd의 경우는 Na, K 형 제올라이트에 대하여 흡착량이 높게 나타나고, Cu의 경우는 Ca, Na 형 제올라이트에 대하여 흡착량이 높게 나타났다고 보고하였다. 또한 각각의 중금속 이온의 제거율은 Pb > Cd > Cu 순으로 높게 나타났으며, Na이 이온교환 효과가 가장 높게 나타났다는 결론을 도출하였다. 이 결론과 비교하여 주문진 규사, 장석질 여과사, 장석질 혼합사 I, II의 용출실험의 결과와 장석질 혼합사 I, II의 흡착실험 결과를 종합하여 해석해 보면, 3시간 용출실험 결과 주문진 규사의 경우는

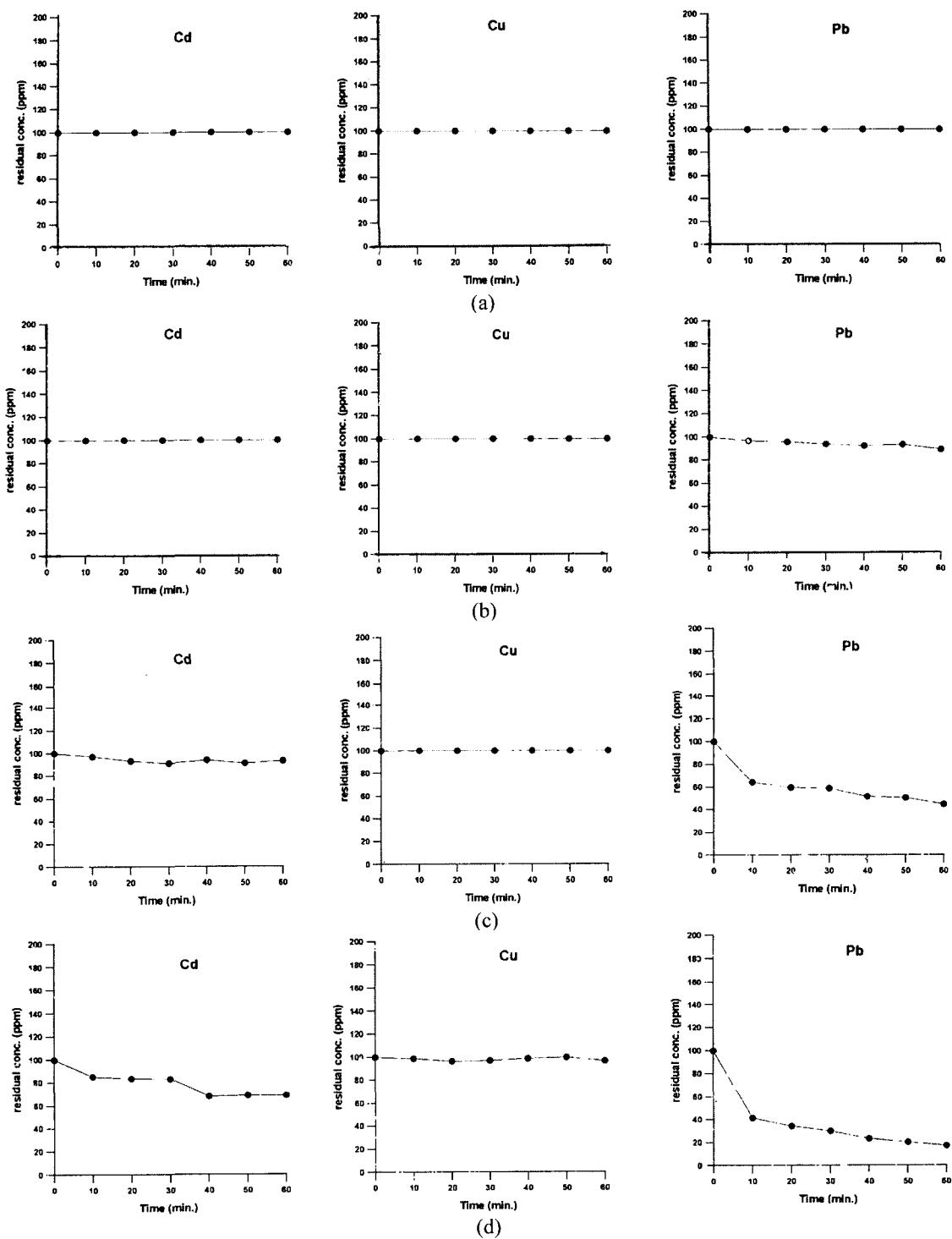


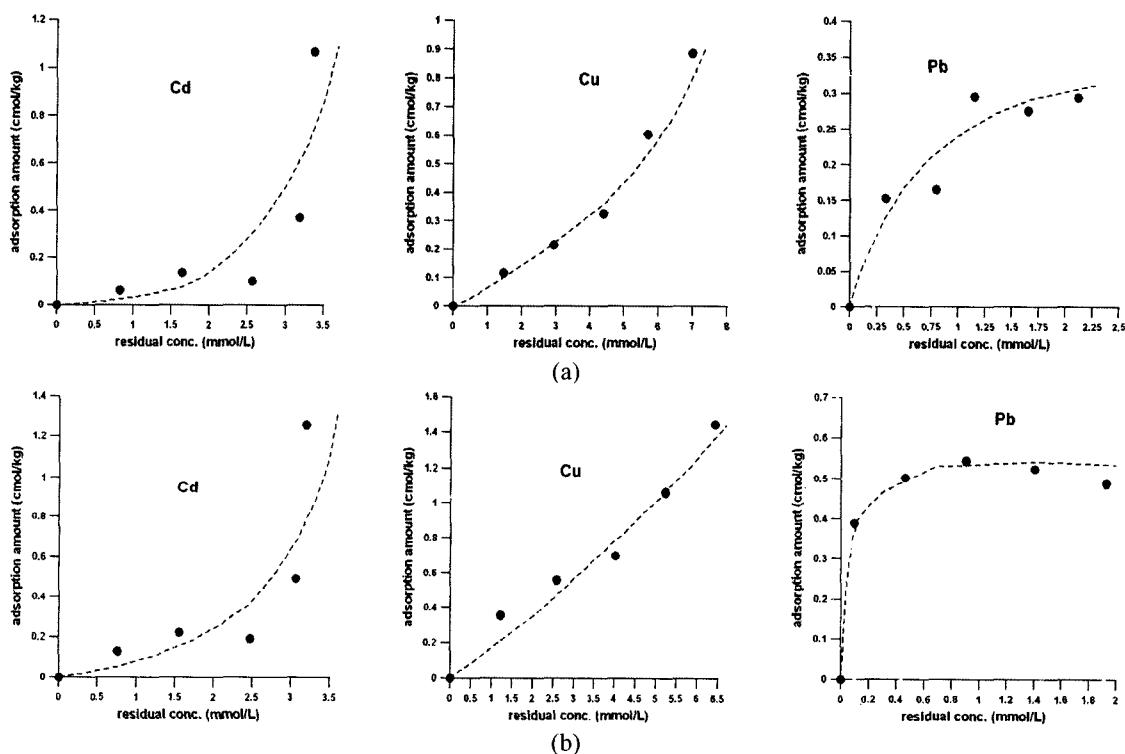
Fig. 3. Diagrams showing the equilibrium with reaction time on each sample in the 100 ppm Cd, Cu and Pb solutions, respectively. (a) Jumunjin sand, (b) Feldspathic sand, (c) Feldspathic mixing sand I, (d) Feldspathic mixing sand II.

Table 4. Results of the adsorption test on the feldspathic mixing sand I and feldspathic mixing sand II with increasing concentrations of the Cd, Cu and Pb solutions, repectively

Sample	Initial conc. (ppm)	Cd		Cu		Pb	
		ppm*	%**	ppm*	%**	ppm*	%**
Feldspathic mixing sand I	100	93.10	6.9	92.58	7.4	68.35	31.6
	200	184.46	7.8	186.28	6.9	165.72	17.1
	300	288.51	3.8	279.27	6.9	238.72	20.4
	400	358.29	10.4	361.53	9.6	342.79	14.3
	500	380.13	24.0	443.67	11.3	439.09	12.2
Feldspathic mixing sand II	100	85.52	14.5	77.20	22.8	19.33	90.7
	200	174.79	12.6	164.47	17.8	95.96	42.0
	300	278.35	7.2	255.67	14.8	187.16	37.6
	400	344.70	13.8	332.57	16.9	291.06	27.2
	500	358.94	28.2	408.28	18.3	398.97	20.2

*: residual concentration

**: removal efficiency

**Fig. 4.** Diagrams showing the adsorption behaviors of Cd, Cu and Pb ions on the feldspathic mixing sand I (a) and feldspathic mixing sand II (b).

Na, K, Ca의 용출량이 극히 미량이다. 또한 장석질 여과사의 경우는 Ca, Na의 용출량이 다소 높게 나오고, 장석질 혼합사 I, II의 경우는 20~28 ppm의 Na가 용출되고, 또한 Ca의 용출량도

다소 높게 나오고 있다. 여과재로부터 용출된 성분들은 3시간 동안 실시한 장석질 혼합사 I, II의 중금속 흡착실험시에 영향을 미치게 된다. 즉, 장석질과 제올라이트 내에 포함된 Na, Ca,

K 성분들에 의해 이온교환이 특징적으로 일어나게 된다. Pb의 경우는 Na, K, Ca 성분들과의 이온교환이 초기(10 min)에 가장 활발하게 일어나며 차츰 평형을 이루고, Cd의 경우는 Na, K 성분과의 이온교환이 일어나 점진적으로 평형을 이루고, Cu의 경우는 Ca, Na 성분과의 이온교환이 Cd과 비슷한 경향으로 일어나는 것을 알 수 있다.

또한 Cd, Cu의 경우는 100, 200, 300 ppm으로 농도가 증가할수록 흡착량은 증가하는 반면에 제거율은 점점 감소하다가, 400 ppm부터는 흡착량이 점점 증가하면서 제거율도 증가하는 경향을 보였다. 반면 Pb의 경우는 초기에 급격한 중금속 흡착특성을 보이며, 중금속의 농도가 증가 할수록 점점 평형을 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 Pb의 경우는 위에서 설명한 바와 같이 Na, K, Ca 등의 용출 성분들과 이온교환이 가장 빠르게 일어나게 되고, 그 결과 초기에 급격한 흡착이 일어나고 바로 평형상태에 도달하게 되기 때문인 것으로 판단된다.

특히, 장석질 혼합사 I, II의 경우는 Pb와 반응시킨 경우 Cd, Cu에 비하여 저농도 영역에서 상대적으로 높은 흡착량과 제거율을 보였다. 장석질 혼합사 I의 경우는 400 ppm 중금속 용액에 대하여는 Cd, Cu, Pb의 흡착량과 제거율이 비슷하게 일어났다. 500 ppm 중금속 용액에 대한 제거율은 Cu 11.3%와 Pb 12.2%를 보였으며, Cd의 경우는 24.0%로 비교적 높은 제거율을 보였다. 장석질 혼합사 II의 경우에도 500 ppm 중금속 용액에 대하여 Cd이 28.2%의 가장 높은 제거율을 보였다. 즉 Cd은 고농도의 영역에서 장석질 혼합사 I, II에 대한 흡착특성이 Cu, Pb에 비하여 탁월함을 알 수 있다.

중금속에 대한 제거율은 제올라이트를 혼합한 경우에 항상되는 것을 볼 수 있었고 혼합비율이 10%에서 20%로 높아질수록 제거율도 증가하는 것으로 나타났다. 이는 장석질 여과사를 여과재로 이용할 경우 제올라이트를 혼합함으로써 중금속 제거 효과를 향상시킬 수 있는 것으로 확인되었다.

결 론

주문진 규사, 장석질 여과사 및 제올라이트 10 wt%와 20 wt%를 혼합한 장석질 혼합사 I, II

총 4종에 대한 여과재로서의 성능 실험결과는 다음과 같다.

1) 실험에 사용된 여과사의 특성을 분석한 결과 주문진 규사는 급속 여과사로써 활용가능하며, 장석질 여과사 및 장석질 혼합사 I, II의 경우는 완속 여과사로써 활용이 가능한 것으로 확인되었다.

2) 여과재의 용출실험 결과 대체적으로 4종의 여과사는 F 성분이 다량 용출되는 것이 특징이다. 주문진 규사는 초기에 K, NO₃, Ca 성분이 빠르게 용출되었으며, 특히 Ca이 가장 높은 용출량을 보였다. 장석질 여과사는 초기에 Ca, Na, NO₃ 성분이 빠르게 용출되었으며, 시간이 경과하면서 Si의 용출이 현저하게 증가하였다. 혼합사 I 및 II는 Na과 F가 다량 용출되었으며, Si, Ca, SO₄ 이온들의 용출이 Al, NO₃, Fe, K, Mg, P에 비해 높게 일어났다. 이들 혼합사는 장석질 여과사에 비해 대부분의 성분들이 높은 농도로 용출되었으며, 특히 Si 성분이 현저하게 증가하였고, 장석질에서 극히 미량의 용출을 보이던 Al 및 SO₄ 농도가 높게 나타났다. 제올라이트의 함량이 높은 혼합사 II가 혼합사 I에 비해 Na, Ca, Al과 같은 양이온의 용출농도가 보다 높게 일어났다. 이들 양이온들의 용출은 크리노틸로라이트 계열의 제올라이트로부터 주로 유래되었음을 지시한다.

3) 시간의 변화에 따른 중금속 평형실험 결과 주문진 규사는 Cd, Cu, Pb에 대해 제거능이 거의 없는 것으로 나타났으며, 장석질 여과사는 Cd, Cu에 대한 제거는 보이지 않았으나, Pb에 대해서는 약한 제거율을 보이고 있다. 장석질 혼합사 I, II는 Cd과 Cu에 대해 낮은 제거율을 보였으나 Pb에 대해서는 상대적으로 매우 높은 제거율을 보였다.

4) 장석질 혼합사 I, II에 대한 중금속의 농도별 흡착실험 결과, 100 ppm의 Cd, Cu, Pb에 대하여 비교적 높은 제거율을 보이는 것으로 나타났으며, 특히 100 ppm Pb 용액을 장석질 혼합사 II와 반응시킨 경우 상당히 높은 제거율(90.7%)을 보였다. 고농도(500 ppm) 영역에서는 장석질 혼합사 I, II는 Cd의 흡착량이 Cu, Pb에 비하여 높게 나타났으며, 제거율도 24.0%, 28.2%로 가장 높게 나타났다. 또한, 대체적으로 중금속 농도가 높아질수록 중금속 흡착량은 증가하지만 제거율은 감소하는 경향을 나타내었다.

5) 제올라이트의 혼합비가 증가할수록 중금속의 흡착량과 제거율이 향상되었으며, 혼합비율이 10%에서 20%로 높아질수록 제거율도 비례하여 증가하는 것으로 나타났다. 이는 장석질 여과사를 여과재로 이용할 경우 제올라이트를 적정 비율로 혼화함으로써 높은 중금속 제거 효과를 기대할 수 있는 것으로 나타났다.

사 사

이 연구는 제천봉정 장석광산의 연구비 지원과 시료 제공에 의해 수행되었기에 이에 감사드린다. 또한 일부 실험을 수행한 김자영씨에게 사의를 표하는 바이다.

참 고 문 헌

- 김덕수, 김상규 (1997) 천연 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거. 제주대학교 기초과학논문집, 10, 37-49.
김대업, 이한영, 박용순, 김문영 (1996) 제천지역 장석 광상 조사연구. 비금속광상 종합평가연구중, 한국자원연구소 연구보고서 KR-96(C)-6, 5-92.

노진환 (2003) 천연 제올라이트의 수환경 개선용 기능성 소재로의 활용에 관한 연구 (I) : 국내산 제올라이트의 양이온 교환 특성. 한국광물학회지, 16, 135-149.

민병헌, 최진원 (1997) 제올라이트를 이용한 폐수중의 중금속 제거. 호서대학교 논문집(공학편), 16, 909-925.

박석환, 박홍수 (1992) 국내 무연탄 용도개발을 위한 특성연구 (II), -정수장용 여과재로의 활용을 중심으로-. 한국자원연구소 연구보고서, KR-92-6A-2, p. 77.

심상권, 박진태, 김태삼 (2000) 제올라이트를 이용한 중금속원소들의 흡착특성. 분석과학, 13, 96-100.

정찬호, 정기영 (2000) 벤토나이트의 중금속 흡착제거에 대한 pH와 지하수 음이온의 영향. 대한자원환경지질학회, 33, 31-40.

차상백 (1987) 상수도 정수재로서의 안트라사이트. 대한토목학회지, 35, 101-106.

추창호, 김수진, 정찬호, 김천수 (1998) 일라이트, 할로이사이트에 대한 중금속 원소의 흡착특성. 한국광물학회지, 11, 20-31.

한국상하수도협회 (1989) 수도용 여과모래 시험방법 (KWWA F 100)

한국상하수도협회 (1997) 상수도 시설기준

2003년 11월 19일 원고접수, 2003년 12월 5일 게재승인.