

## 점토를 이용한 폐수 중 중금속 흡착에 관한 연구

배장순 · 박찬교<sup>†</sup> · 성기천<sup>\*</sup> · 이석우<sup>\*\*</sup> · 황용현<sup>\*\*\*</sup>

단국대학교 공학대학 공업화학과

<sup>\*</sup>대진대학교 공과대학 화학공학과

<sup>\*\*</sup>기술표준원

<sup>\*\*\*</sup>동아인재대학 공학계열

(2003년 11월 10일 접수 ; 2004년 3월 3일 채택)

### A Study on the Adsorption of Heavy Metals in Waste Water using Domestic Clays

Jang-Soon Bae · Chan-Kyo Park<sup>†</sup> · Ki-Chun Sung<sup>\*</sup>  
Seok-Woo Lee<sup>\*\*</sup> · Yong-Hyun Hwang<sup>\*\*\*</sup>

*Department of Industrial Chemistry, Dankook University, Cheonan 330-180, Korea*

*<sup>\*</sup>Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pochun 487-711, Korea*

*<sup>\*\*</sup>Agency for Technology and Standards, Kwacheon 427-010, Korea*

*<sup>\*\*\*</sup>Division of Engineering, Dong-A College, Yeongam-Gun 526-872, Korea*

*<sup>†</sup>e-mail : chankyo@dankook.ac.kr*

*(Received November 10, 2003 ; Accepted March 3, 2004)*

**Abstract** : The adsorption of heavy metals in the waste water carried out on the various domestic clays and waste pottery. The effect of parameters such as pH, temperature, adsorption time and coexisting cations on the adsorption ability and characteristics were investigated to find out whether the clays could be used as adsorbents. Adsorption equilibrium was reached within 20 minutes on all the clays. The optimum pH was found to be above 5. When other cations such as Cu(II) or Zn(II) coexisted with Pb(II), the adsorption amount of Pb(II) decreased because of competing adsorption.

*Keywords* : adsorption of heavy metals, domestic clays, adsorbents.

### 1. 서 론

각종 산업의 발달로 인하여 인류의 생활은 풍요로워졌으나 그로 인한 환경의 오염이 가중되고 있으며 특히, 산업화와 도시화에 따르는 폐수의 배출량이 증가하여 수질은 날로 오염이

악화되어 가고 있다. 하천 폐수 중에서도 특히 가장 위험한 독성물질로 중금속의 방출이 주목되고 있다[1]. 이와 같은 주요 중금속 배출원은 산업폐수, 도시하수, 농약 살포 등이 있으며, 특히 산업체 중에서도 도금 공장이나 제련, 피혁, 안료 및 제약 업체 등에서 다량으로 배출되고

있는 것으로 알려져 있다. 이전의 폐수처리 공정은 2차 처리 공정이었으나, 폐수의 양적 증가와 다양화로 인해서 오염물질의 효과적인 제거를 위해서는 고도의 기술적인 처리를 필요로 하고 있는 실정이다[2]. 중금속을 처리하는 방법으로서는 우리에게 가장 잘 알려진 방법으로는 침전법과 이온교환법, 흡착법 및 역삼투압법 등이 있다. 이중 일반적으로 가장 많이 이용하는 방법은 침전법으로, 이 방법은 주로 석회석  $[Ca(OH)_2]$ 을 이용하여 중금속을 침전, 제거시키는 처리법으로 원료의 가격이 저렴하여 경제적인 이점은 있으나 용해도가 pH에 민감하여 좁은 범위의 최적 pH의 범위를 벗어날 경우 다시 용해된다는 단점이 있다. 다음으로 이온교환법이 있는데 이 방법은 단일성분 또는 특정성분을 제거하는 데는 그 효과가 부적당해서 일반적으로 사용되고 있지 않다. 또, 흡착법은 오염물을 제거하기 위한 물리, 화학적 방법으로 필수적인 공정이다. 그 외 역삼투압법은 중금속의 처리에는 좋은 효과를 보이고 있지만 처리과정에 불순물이 있으면 오염이 쉽게 일어나며, 역시 고가의 처리비용이 소요되므로 산업체에서는 일반화되지 못하는 실정이다. 최근에 들어서는 그 지역의 천연점토나 합성제올라이트를 이용한 중금속 제거에 관한 연구가 많이 보고 되고 있다 [3-6]. 한편 점토는 천연상의 미립자의 집합체로서 수분을 함유하면 가소성을 나타내고 적당한 온도로 소성하면 소결성을 나타낸다. 점토는 주로 알루미늄 규산염 ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ )으로 이루어져 있다. 점토의 결정 격자는 Si, Al, O 원자로 구성된 4면체(tetrahedron)와 Al, Mg, Fe, O, OH 등으로 구성된 8면체(octahedron)로 구성이 되는데 4면체중의  $Si^{4+}$ 를  $Al^{3+}$ 로 치환하거나 8면체중의  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ 를  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ 가 치환하면 하전이 발생한다. 그러므로 외부로부터 각종 양이온을 흡착할 수 있게 되며 점토의 특성상 수분이 많을 때 점토 입자들은 최대의 분리도와 자유도를 지니게 되고 입자표면의 수막면 장력에 의해 잡아당기는 성질을 지니게 되며 반면에 수분이 적을 때에는 친화력이 현저한 활성원자 또는 원자단에 의해 잡아당기는 응집성이 첨가되므로 좋은 흡착제가 될 수 있는 가능성을 보이고 있다[7,8].

본 연구에서는 국내에서 용이하게 채취가 가능한 점토를 종류별로 채취하여 물리, 화학적인 방법인 비표면적과 입자크기를 측정 비교하

고, 이를 이용하여 중금속을 흡착, 제거하는 연구를 하였으며, 활성탄 및 다른 고가의 비용으로 처리 할 수밖에 없었던 중금속을 저렴하고 손쉽게 구할 수 있는 점토를 이용하여 처리하는 방법으로서의 가능성에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 흡착제는 각 지역(강진, 당진, 산청, 폐도자기 등)에서 무작위로 채취한 가공하지 않은 천연 그대로의 점토로, 실험을 위하여 시료를 100 mesh sieve로 거른 후 사용하였다. 이렇게 한 재료를 항온 건조기(제일과학, model No. J-300S)에서  $105^\circ C$ 로 건조시킨 후에 건조기에 보관하여 시료로 사용하였다. 실험에 사용된 중금속 시약은 AA분석용 중금속 표준시약 (Kanto Chemical Co.)을 증류수로 희석하였고, pH 조절은 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH를 이용하여 조절하였으며, 모든 실험에 사용한 물은 증류수를 사용하였다.

### 2.2. 분석방법

#### 2.2.1. 점토의 특성 분석

사용한 흡착제의 비표면적은 표면적 분석기 (Micrometric Co., model ASAP 2010, USA)를 이용하여 측정하였으며 이를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. BET Surface Area of Domestic Clay

Sort of clay	BET Surface Area( $m^2/g$ )
Kangjin	33.1
Koryoung	38.8
Onggi	41.1
Bunchong	40.5
Sanchong	32.0
Dangjin	3.4
Waste Pottery	1.5

#### 2.2.2. 중금속 분석

본 연구에서 실험한 중금속의 분석은 Flame atomic absorption spectrophotometer (Varian, model No. spectra AA220FS)를 이용하여 분석

하였고 이때의 분석 조건을 Table 2에 나타내었다.

속의 흡착량을 측정하였다.

점토가 흡착평형에 도달하는 시간을 알아보

Table 2. Operating Condition of Atomic Absorption Spectrophotometer

Analyzed metal ion	Wave length (nm)	Slit (nm)	Lamp current (mA)	Fuel gas	Support gas
Pb	217.0	1.0	5	acetylene	air

**2.3. 실험방법**

본 실험은 각 지역 점토의 흡착능력을 알아보기 위해서 회분식 흡탈착 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 영향적인 측면에서의 재활용의 가능성을 알아보기 위하여 연구하였다.

**2.3.1. 회분식 흡착 실험**

점토에 의한 중금속의 흡착실험은 1000ppm 표준용액을 증류수로 희석하여 일정농도의 시료측정 용액을 제조하였다. 이 용액을 일정부피(50ml)를 취하여 삼각플라스크에 넣고 적정량의 점토를 넣었다. 점토가 골고루 부유한 상태를 이루기 위해서 Multi Shaker(Jelo Tech., SK-760A, (주)제이오텍)를 사용하여 일정 시간동안 200rpm으로 균일하게 교반 하였다. 여과지를 이용하여 여과하고, 상등액을 취하여 AA로 분석하였다. 흡착제에 흡착된 중금속의 흡착량은 초기에 첨가한 중금속의 농도와 반응 후 상등액 중에 남은 중금속의 농도의 차로써 결정하였다[9].

기 위해 Pb(II)수용액 50ml (50ppm)에 흡착제(강진토) 0.4g을 취하여 흡착시간을 3~60분까지 변화를 주어 수행하였다. 상온으로 일정 온도를 유지하였다. 교반속도는 200rpm으로 고정하였고, pH는 6으로 하여 흡착을 수행하였다. 한편, 일반적으로 상수원이 pH 6~7정도이기 때문에 산업화에의 적용을 고려하여 용액의 pH를 6으로 고정하였다.

초기에 첨가한 중금속의 농도가 흡착량에 미치는 영향을 조사하기 위해 강진토의 양을 0.2g을 취하였다. pH 6에서 상온으로 일정온도를 유지하였다. 교반 시간은 1시간으로 하였고, 교반 속도는 200rpm으로 고정하였다. Pb(II)수용액의 농도를 10~50ppm까지로 하여 흡착 실험을 하였다. 이를 여과하여 얻은 상층의 시료용액을 AA로 측정하여 얻은 결과로 점토의 평형농도와 단위중량당 중금속의 흡착량을 구하였다.

pH가 중금속의 흡착에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 강진토의 양을 0.4g, 온도는 상온에서 일정온도를 유지하였다. Pb(II)수용액을 50ml (50ppm)로 하여 흡착 시간을 1시간으로 하였다. pH를 1~12까지 변화를 주어 수행하였다. 여기서 pH의 조절은 1N-HCl과

$$\text{흡착량(Adsorption amount, \%)} = \frac{\text{초기에 조제된 중금속의 농도} - \text{처리 후 잔류중금속의 농도}}{\text{초기에 조제된 중금속의 농도}} \times 100$$

먼저 채취가 용이한 여러 종류의 국내산 천연 점토의 흡착량을 비교하기 위해서 강진, 당진, 고령, 옹기, 산청, 분청토 및 자원재활용을 목적으로 한 폐 도자기를 0.7g씩 취하여 Pb(II)수용액 50ml (50ppm)에 넣고 1시간동안 200rpm으로 교반하였다. 이를 Filter paper로 여과하여 상등액을 취하여 AA로 분석하여 중금

1N-NaOH로 하였고, pH Meter로 측정하였다. 온도가 중금속의 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH를 6으로 하고, 흡착 시간을 1시간으로 하였다. Pb(II)수용액을 50ml(50ppm)으로 하고, 흡착 온도를 수욕 상에서 30~90℃로 변화시켜가면서 실험을 진행하였다.

여러 가지 중금속이 공존하고 있을 때 흡착

에 미치는 영향을 알아보기 위해서 강진토 0.7g 을 취하고, 상온으로 일정온도를 유지하였다. 흡착시간은 1시간, 균일한 농도의 Pb(II)와 Zn(II), Cu(II) 혼합용액을 50ml (50ppm)로 하여 실험을 수행하였다. 이를 여과하여 얻은 위층의 시료 측정액을 AA로 분석하여 Pb(II)의 농도를 측정하였다.

점토가 산, 알칼리 처리를 하였을 때 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 강진토를 1N-HCl과 1N-NaOH 용액에서 90℃를 일정하게 유지하여 교반 속도를 200rpm으로 하고, 3시간동안 처리하여 여과 한 후 Cl<sup>-</sup>가 모두 없어질 때까지 증류수로 깨끗이 세척하였다. 이렇게 처리한 강진토를 0.7g 취하고, 상온으로 일정온도를 유지하였다. 흡착 시간을 1시간으로, 교반 속도를 200rpm으로 하여 50ml (50ppm) Pb(II) 수용액에서 반응을 하였다. 또한, 폐 도자기를 자원 재활용할 수 있는 방안을 연구할 목적으로 유약이 발라져 있는 폐 도자기를 46% HF로 산 처리를 하기위해서 상온으로 일정온도를 유지하였다. 교반 속도를 200rpm으로 하여 3시간 동안 처리하여 증류수로 깨끗이 세척하였다. 이 시료를 0.4g 취하여, 상온에서 일정온도를 유지하고, 흡착 시간을 5분~60분으로 하였다. 교반 속도를 200rpm으로 하여 Pb(II)수용액 50ml (50ppm)에서 실험을 수행하였다.

2.3.2. 회분식 탈착 실험

탈착 실험을 위해서 3g의 흡착제와 50ppm 시료측정 용액 200ml를 상온에서 1시간동안 일정온도를 유지하면서 교반시켜 주면서 흡착실험을 하고, 흡착량을 측정하였다. 점토는 여과 후 건조하였다. 탈착 실험은 흡착 종결 후 건조시킨 점토 0.5g을 50ml의 증류수와 1N-HCl로 200rpm에서 수행하였다. 1시간 반응 후 여과하여 남은 여액을 AA로 분석하여 농도를 측정 한 후 증금속의 회수율을 조사하였다.

$$\text{탈착량(Desorption amount, \%)} = \frac{\text{초기에 흡착된 증금속의 농도} - \text{처리후 잔류 증금속의 농도}}{\text{초기에 흡착된 증금속의 농도}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 종류별 흡착량

종류별 점토의 흡착량을 알아보기 위하여 국

내의 6종의 점토를 채취하고, 또한 폐 도자기를 이용하여 실험을 하였다. 점토의 양은 0.1~0.7g 까지 변화를 주어 실험을 행하였다. 그 실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이 결과에 따르면 강진 > 산청 > 용기 > 고령 > 폐 도자기 > 당진 > 분청토 순으로 나타났는데, 7개의 시료 모두 점토의 양이 증가할수록 흡착량은 점점 증가하였다. 당진토와 분청토가 비교적 흡착량이 떨어졌으며, 점토의 증가량에 비해 흡착량의 증가는 그리 크지 않았다. 산청 고령 및 용기토는 분청, 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 분청토가 여기에 일치하지 않았다. 이는 BET 보다는 다른 즉, Table 1에 나타낸 것처럼 Ca와 Na의 양이 많아서 이온교환 하기가 힘들어서 흡착력이 떨어지는 것으로 생각된다. 폐 도자기는 오히려 당진토나 분청토 보다는 흡착력이 우수하였다. 다른 점토들은 점토양의 증가에 비해서 흡착력이 일정하지 않았지만 강진토는 점토의 증가량에 비례해서 흡착량의 증가도 일정하게 좋아지는 것으로 나타났다.

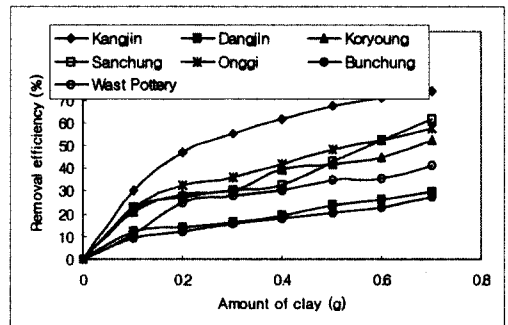


Fig. 1. Adsorption amount of domestic clays.

강진토는 점토의 양을 계속 증가할수록 흡착량 또한 계속 좋아질 것으로 생각되었다. 이러한 점으로 미루어 보아 다른 증금속의 대체 처리제로서의 가능성을 보여주는 것으로 강진토를

이용할 수 있을 것 같다. 이 결과로 앞으로의 실험은 강진토를 이용하여 실험을 수행하였다.

**3.2. 흡착반응속도**

시간에 따른 중금속의 흡착량을 알아보기 위해 3~60분 까지 흡착실험을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 점토는 강진토를 사용하였다. 이 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 상태에서 중금속들은 수분 내에 급격히 흡착 부위에 도달하며 수 십분 안에 흡착평형이 이루어진다는 다른 실험의 연구결과와도 일치하는 것으로 나타났다[10]. 그래서 이후의 모든 실험의 반응시간을 1시간으로 하였다.

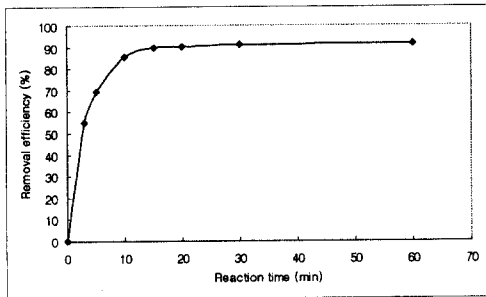


Fig. 2. Adsorption amount of heavy metal by reaction time.

**3.3. 흡착등온선**

점토의 단위 중량당 흡착량을 알아보기 위해서 중금속의 농도를 10~50ppm으로 변화를 주면서 실험을 수행하였고 Fig. 3의 결과로 보면 중금속의 첨가농도가 증가함에 따라 단위 흡착량은 증가하는 경향을 나타내었다.

이런 결과가 나타나는 이유는 음전하를 띤 흡착제의 표면에 양전하를 띤 중금속의 농도가 증가함에 따라 확산 이중층의 두께가 얇아져서 중금속 이온들이 Helmholtz면에 가까이 접근할 수 있게 되어서 흡착이 용이해지기 때문인 것으로 보인다[6]. 또한 흡착질의 농도가 증가할수록 흡착량의 증가가 감소하는 것을 볼 수 있는데, Brownwell 등은 흡착등온선이 비선형으로 나타

나는 이유로, 첫째는 용질에 의해 흡착부위가 많이 포화된 상태에서는 흡착부위의 에너지가 균일하지 않기 때문이며, 두 번째로는 용질-용질간의 정전기적 상호반발작용 때문이라고 해석하면서 최종적으로 흡착 부위의 이질성 때문이라 결론을 내렸다. 또한 Smith 등에 의하면, 이러한 흡착은 이온교환반응이 추가 되는 흡착반응임을 나타내는 것으로 흡착부위에 대해서 용질 간에 경쟁적인 흡착이 일어나고, 흡착이 선형으로 이루어지는 경우는 흡착의 주원인이 흡착제에 분배되기 때문이며 용질 간에 비경쟁적인 흡착이 일어난다고 한다[11].

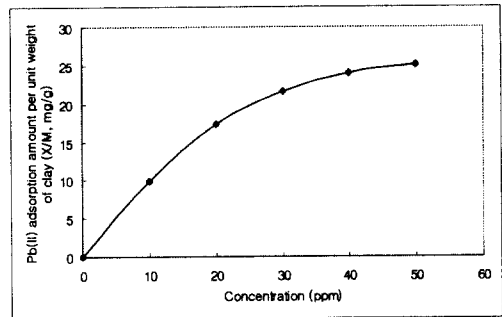


Fig. 3. Amount of heavy metals adsorption per unit weight of clay.

Fig. 3에 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 3과 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 흡착등온곡선에서 Freundlich의 흡착상수 k 값은 클수록 흡착력이 좋고, 반대로 1/n은 작을수록 흡착능이 좋다. 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[12,13]. 위 실험에서 나타난 결과로 보면 k값이 3.02로 다른 문헌에 비해서 값이 매

우 크게 나타났다.  $1/n$ 은 0.434로 0.3~0.7범위 안에 포함되어 있으므로 흡착제로서의 적용이 가능하다고 할 수 있겠다.

Table 3. Parameters of Freundlich's Equation

Freundlich's equation	$1/n$	$k$	$r^2$
$X/M=3.02 C^{0.434}$	0.434	3.020	0.960

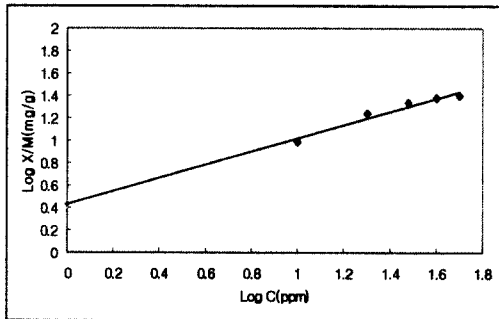
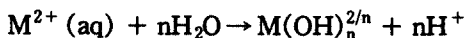


Fig. 4. Linearized Freundlich isotherm for adsorption of Pb(II) on to kangjin clay.

### 3.4. pH의 영향

pH가 중금속의 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH를 1~12 까지 변화를 주어 실험을 수행하였다. Fig. 5의 결과를 보면 낮은 pH에서 높은 pH로 갈수록 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 산성에서는 높은 농도로 존재하는  $H^+$  이온이 중금속 이온과 흡착제의 흡착 부위에 서로 경쟁적으로 반응하고, 염기성에서는  $OH^-$  이온이 중금속에 배위 되어  $M(OH)_n^+$  상태로 존재하기 때문에 흡착질 자체의 활성도가 감소되어 흡착정도가 크다는 다른 연구결과와 일치하는 것으로 나타났다.

pH가 증가함에 따라 수용액 중에서의 중금속 양이온은 가수분해가 되고, 그 결과로 인해 일련의 용해성 중금속 착화합물을 형성한다. 2가 중금속에 대한 일반화된 가수분해식은 다음과 같다.



이 가수분해는 중금속 수산화물의 침전에 의해서 종결되는데, 이것은 흡착에 의해서 중금속이 제거되는 것과는 구별되어야 한다. 일반적

으로 수산화 착염들(예를 들면,  $M(OH)_n^+$ )이 자유금속 양이온 보다 더 잘 흡착되는데 그 이유는  $-OH$ 기가 첨가됨에 따라 흡착질의 수화 전단면의 제거나 재배열로 인해 흡착에 관여하는 자유에너지를 감소시키기 때문이다[10].

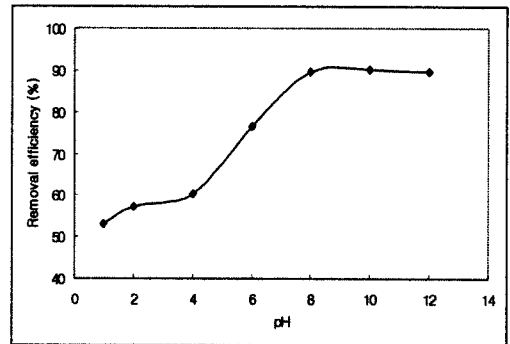


Fig. 5. Removal efficiency of heavy metals with pH variation.

### 3.5. Zn, Cu의 공존효과

중금속이 공존하고 있을 때 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해서 Pb(II)/Zn(II), Pb(II)/Cu(II) 혼합용액을 제조하여 실험을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과를 보면 Pb(II)와 Zn(II), Cu(II)가 공존하고 있을 때는 단일 중금속으로 있을 때 보다 흡착량이 감소하는 것을 보여주었다. 이는 점토의 흡착반응이 경쟁적인 흡착반응임을 확인 할 수 있었다. 흡착량은 Pb(II)/Zn(II) 혼합용액이 Pb(II)/Cu(II) 혼합용액에 비해서 그리 큰 차이는 없지만 약간은 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 해야 한다. 하지만 Cu(II) 간에 상호 작용하는 힘이 흡착제와 Zn(II) 간에 상호 작용하는 힘이 약해서 Cu(II)의 흡착력을 저하시킨다. 따라서 위의 두 가지 요인이 복합적으로 작용해서 두 가지의 흡착력에 큰 차이를 보이지 않는 것으로 생각되었다[11]. 또한, Fig. 6의 결과로 보면, 용질이 흡착제에 분배보다는 흡착부위에 용질이 흡착되는 비교적 강한 용질의 흡수가 일어난다고 생각되었다[12].

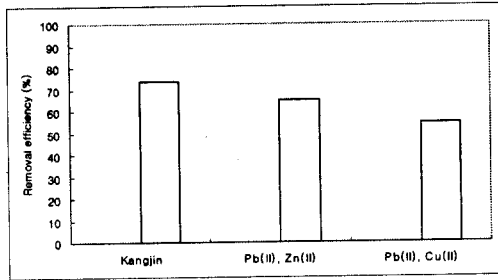


Fig. 6. Effect of coexisting Zn(II) and Cu(II) on adsorption of Pb(II) on to domestics clay.

3.6. 폐 도자기의 산처리

자원 재활용 및 지정 폐기물로 되어 있는 폐 도자기를 흡착제로서의 가능성을 알아보기 위하여 일반적으로 우리가 알고 있는 것처럼 Si를 녹이는 불산(HF)을 이용하여 폐 도자기를 처리하여 실험을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과를 보면 Table 3에서처럼 산 처리를 하지 않은 폐 도자기에 비해서 BET surface area가 많이 커졌고, 그에 따른 흡착력이 많이 좋아진 것을 볼 수 있다. 처리하지 않은 폐 도자기는 약 30% 정도이었는데 HF용액으로 처리한 후의 실험에서는 약 60% 이상으로

Table 4. BET Surface Area of Porcelain Dishes

Class of Pottery	Waste pottery	Waste pottery(HF)
BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	1.1489	19.1824

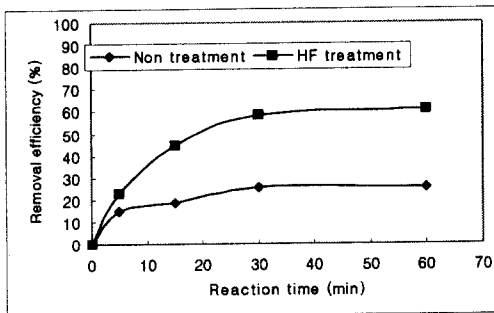


Fig. 7. Treatment after and before amount adsorption of Pb(II) by waste pottery.

나타났다. 흡착 시간을 보면 처리를 하였을 때가 처리를 하지 않았을 때 보다 흡착부위에 도달하는 시간이 빠른 것을 볼 수 있었다. 이는 HF용액이 폐 도자기의 pore를 막고 있는 유약의 주성분인 Si를 녹여 흡착제가 흡착할 수 있는 흡착부위를 많이 확보하여 흡착력이 좋아진 것으로 생각되어진다. 이것으로 보아 지정 폐기물로 정해져 있는 폐 도자기도 중금속 처리제로서의 가능성을 알 수 있었다.

3.7. 탈착 연구

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 약6.2% 탈착이 되었고, 1N-HCl은 46.47%가 탈착이 되었다. 이는 산성농도에서는 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 나오고 그 부위에 다시 H<sup>+</sup>가 흡착되는 것으로 생각되었다. 여기서 탈착이 이루어지는 주된 원인은 이온교환에 의해서 탈착이 일어나는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 pH가 낮을수록 중금속은 용액으로 방출된다는 다른 연구결과와도 일치됨을 보이고 있다[13]. 이 연구를 통해서 점토를 이용한 중금속 흡착제를 반영구적으로 이용할 수 있는 가능성을 알아볼 수 있었다.

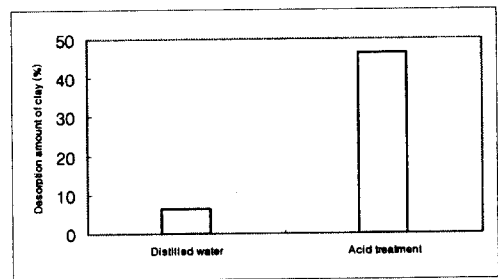


Fig. 8. Comparison of desorption amount of clay.

4. 결론

본 연구에서는 각 지역의 가공하지 않은 천연점토를 무작위로 채취하여 그 특성을 알아보

기 위하여 회분식 흡착 실험을 수행하였다. 흡착 실험에서는 흡착에 영향을 주는 인자들 pH, 온도 등이 점토에 미치는 영향을 조사하였고, 또, 본 연구가 산업화에 적용되었을 때 재활용 가능성을 알아보기 위해 탈착 실험을 연구하였다. 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 지역별 점토의 흡착량에서는 강진 > 산청 > 응기 > 고령 > 폐 도자기 > 당진 > 분청 순으로 나타났다. 이때 강진토의 흡착물은 흡착평형 상태에서 약 73% 정도로 나타났다. 그 외의 대부분의 점토도 50% 이상으로 흡착제의 가능성을 제시하였다.
2. 반응시간의 경과에 따른 점토의 중금속 흡착 실험을 한 결과, 중금속이 빠른 시간 내에 흡착부위에 도달해서 약 15분이 지나 흡착평형에 도달하는 것을 보였다. 이때의 흡착량은 약 90%정도였다.
3. pH가 중금속 흡착에 미치는 영향을 연구하여 본 결과, pH가 낮은 농도에서 높은 농도로 넘어갈수록 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있었고, 온도가 중금속의 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 보았고, 산, 알칼리 처리 연구에서는 오히려 산, 알칼리 처리를 함으로써 Pore가 무너져 BET surface area가 작아지는 것을 볼 수 있었다. 이런 이유 때문에 흡착력이 감소하는 것을 알 수 있었다.
5. 지정폐기물로 정해져있는 폐 도자기를 활용할 수 있는 방안을 연구한 실험에서는 일반 폐 도자기의 흡착량은 약 30% 이었지만, 이를 HF로 처리하여 유약을 벗겨낸 후 실험을 한 결과 2배에 가까운 60% 정도의 흡착능력을 보였다. 이 결과로 미루어 환경과 경제적인 면에서의 폐 도자기 활용에 대한 가능성을 제시하였다.

### 참고문헌

1. N. C. Das and M. Bandyopadhyay, "Removal of Copper(II) Using Vermiculit",

*Water Environment Research*, **64**, 852 (1992).

2. 김병화, "국산 천연 제올라이트를 이용한 폐수중의 중금속 제거에 관한 연구", *한양대학교 학위논문* (1987).
3. 노혜란, "국내산 점토에 의한 Pb(II) 및 Zn(II)의 흡착특성에 관한 연구", *한양대학교 학위논문* (1989).
4. 김성수, "천연 Zeolite를 이용한 중금속 흡착제의 개발", *경북대학교 학위논문* (1990).
5. 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*, **26**, 363 (1988).
6. W. P. Inskeep and J. Baham, "Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-Montmorillonite and Low Surface Coverage", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 660 (1983).
7. B. J. Brownwell, H. Chen, J. M. Coilier, and J. C. Westall, "Adsorption of Organic Cations to Natural Materials", *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1234 (1990).
8. W. J. Weber, "Physicochemical Processes for Water Quality Control", **64**(7), pp. 852-857, John Wiley & Research, New York (1992).
9. 이종은, "천연 고령토의 폐수 중 납의 흡착에 관한 연구", *한국환경위생학회지*, **21**(3), 77 (1995).
10. H. A. Elliott, M. R. Liberati, and C. P. Huang, "Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils", *J. Environ. Qual.*, **15**, 214 (1986).
11. J. A. Smith, P. R. Jaffe, and C. T. Chou, "Effect of The Quaternary Ammonium Cations on tetrachloromethane Sorption to Clay from Water", *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1167 (1990).
12. 이진식, 이정재, 최정, "폐수처리제로서의 Zeolite", *한국환경농학회지*, **6**(2), 46 (1987).
13. S. E. Manahan, "Environmental Chemistry", 4th ed., pp. 146-157, Lewis Publishers, Inc. New York (1990).