

碩士學位論文

제주 스킨아로부터 합성된
제올라이트를 이용한 폐수 중 중금속
제거에 관한 연구



環境工學科

玄 聖 琇

1999年 12月

제주 스킨아로부터 합성된
제올라이트를 이용한 폐수 중 중금속
제거에 관한 연구

指導教授 甘 相 奎

玄 聖 琇

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



玄聖琇의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 이 기 호



委 員 조 은 일



委 員 감 상 규



濟州大學校 大學院

1999年 12月

Studies on the Removal of Heavy Metal Ions
in Wastewater using the Zeolites
Synthesized from Cheju Scoria

Sung-Su Hyun

(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1999. 12.

목 차

Summary	1
I. 서 론	3
II. 이론적 고찰	5
1. 제올라이트	5
1) 제올라이트의 구조와 특성	5
2) 제올라이트의 용도	6
2. 제주 스코리아의 물리화학적 특성	6
1) 광물조성	7
2) 화학적 조성과 물리적 특성	7
3) 제주 스코리아로부터 합성된 제올라이트의 특성	8
3. 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거	11
1) 중금속 이온의 제거이론	11
2) 중금속이온 제거 반응속도	11
(1) 물질전달 기구	11
(2) 입자내 확산모델	12
III. 실험 재료 및 방법	17
1. 실험재료	17
2. 실험방법	19
1) 회분식 흡착 실험	19
2) 연속식 실험	19
IV. 결과 및 고찰	23
1. 회분식 실험결과	23
1) 합성 제올라이트의 중금속 이온 제거능 비교	23
(1) 합성 제올라이트의 종류에 따른 중금속 이온 제거능 비교	23
(2) 지역별 스코리아에 따른 Na-P1의 중금속이온의 제거능 비교	26
(3) 스코리아 및 천연 제올라이트와의 중금속이온의 제거능 비교	26
2) 중금속 제거능에 미치는 영향인자	28
(1) 초기 중금속 이온 농도의 영향	28

(2) 합성 제올라이트의 입자 크기에 따른 영향	29
(3) 합성 제올라이트의 양에 따른 영향	32
(4) pH에 따른 영향	32
3) 혼합 중금속 용액에서 중금속 이온의 제거능 비교	34
4) 중금속 제거 파라미터의 산출	35
(1) 이온교환 평형관계식	35
(2) 이온교환속도	45
(3) 유효확산계수	48
4. 연속식 실험결과	53
1) 중금속 이온의 종류에 따른 제거능 비교	53
2) 중금속 제거에 미치는 영향인자	54
(1) 중금속 이온 농도의 영향	54
(2) 층 높이의 영향	55
(3) pH의 영향	55
(4) 유속의 영향	56
3) 혼합 중금속 용액에서 제거능 비교	59
4) 속도론적 해석	61
IV. 결 론	63
IV. 참 고 문 헌	65

List of Figures

Fig. 1. Model of zeolites synthesized from Cheju scoria.	10
Fig. 2. Schemetic diagram of batch reactor.	21
Fig. 3. Schemetic diagram of experimental continuous fixed bed apparatus.	22
Fig. 4. Concentration profiles for the removal of heavy metal ions by Na-P1(A) at nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1 g/500mL ; particle size : 200/270)	24
Fig. 5. Comparison of heavy metal ion uptakes(q_e) with the species of synthetic zeolites at nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1 g/500mL ; particle size : 200/270 mesh ; heavy metal ion concentration : 0.2 mmol/L).	25
Fig. 6. Comparison of removal of heavy metal ion uptakes(q_e) by Na-P1 synthesized from scoria with region at nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1 g/500mL ; particle size : 200/270 mesh ; heavy metal ion concentration : 0.4 mmol/L).	27
Fig 7. Comparison of copper ion uptakes for Na-P1(D), scoria D and natural zeolite(DA) (copper ion concentration : 0.2 mmol/L adsorbent weight : 0.1 g/500mL ; particle size : 200/270 mesh).	28
Fig. 8. Effect of initial solution concentration on the removal performance of lead ion by Na-P1(D) at nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1 g/500 mL ; particle size : 200/270 mesh).	30
Fig. 9. Comparision of heavy metal ion uptakes with initial solution concentration by Na-P1(D) at nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1 g/500 mL ; particle size : 200/270 mesh).	30
Fig. 10. Effect of particle size on the uptakes of heavy metal ions by Na-P1(D) at nonadjusted pH (Co : 0.2 mmol/L).	31
Fig. 11. Effect of zeolite weight on the uptakes of heavy metal ions by Na-P1 (D) at nonadjusted pH (particle size : 200/270 mesh ; heavy metal concentration : 0.4 mmol/L).	33
Fig. 12. Effect of pH on the uptakes of heavy metal ions by Na-P1(D) (zeolite weight : 0.1g/500mL ; Co : 0.2 mmol/L ; particle size : 200/270 mesh).	34
Fig. 13. Freundlich isotherms of lead ion for each of synthetic zeolites at pH 4, 5, and nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1g/500mL ; particle size :	

200/270 mesh)	39
Fig. 14. Langmuir isotherms of lead ion for each of synthetic zeolites at pH 4, 5, and nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1g/500mL ; particle size : 200/270 mesh)	40
Fig. 15. Freundlich isotherms of heavy metal ions for Na-P1(D) at pH 4, 5 and nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1g/500mL ; particle size : 200/270 mesh)	42
Fig. 16. Langmuir isotherms of heavy metal ions for Na-P1(D) at pH 4, 5 and nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1g/500mL ; particle size : 200/270 mesh)	43
Fig. 17. Comparison of ion exchange rate of lead ion for each of synthetic zeolites at nonadjusted pH (zeolite weight : 5.0g/500mL ; zeolite size : 200/270 mesh).	46
Fig. 18 Comparison of ion exchange rate of heavy metal ions for Na-P1(D) at nonadjusted pH (zeolite weight : 5.0g/500mL ; zeolite size : 200/270 mesh).	47
Fig. 19. Relationships of $\ln(1-(qt/q_e)^2)$ and t for the removal of heavy metal ions by synthetic zeolite (zeolite weight : 5.0g/500mL ; heavy metal concentration : 0.5 mmol/L ; particle size : 200/270 mesh).	50
Fig. 20. Comparison of heavy metal ion removal by Na-P1(D) in continuous fixed bed column (temp. : 20°C ; flowrate : 0.6 L/hr ; bed length : 2.5 cm ; initial concentration : 0.1 mmol/L; particle size : 200/270 mesh).	54
Fig. 21. Effect of initial solution concentration on the removal of lead ion by Na-P1(D) in the continuous fixed bed column (temp. : 20°C ; flowrate : 0.6 L/hr ; bed length : 2.5 cm ; pH : 5.3~5.2 ; particle size : 200/270 mesh).	57
Fig. 22. Effect of bed length on the removal of lead by Na-P1(D) in continuous fixed bed column (temp. : 20°C ; flowrate : 0.6 L/hr ; initial concentration : 0.1 mmol/L ; pH : 5.3 ; particle size : 200/270 mesh).	57
Fig. 23. Unused fraction of bed length with bed length.	58
Fig. 24. Effect of initial solution pH on the removal of lead in of lead ion by Na-P1(D) in continuous fixed bed column (temp. : 20°C ; flowrate : 0.6 L/hr ; initial concentration : 0.1 mmol/L ; bed length : 2.5 cm ; particle size : 200/270mesh).	58
Fig. 25. Effect of feed flow rate on the removal of lead ion by Na-P1(D) in	

continuous fixed bed column (temp. : 20℃ ; initial concentration : 0.1 mmol/L ; bed length : 2.5 cm ; pH : 5.3 ; particle size : 200/270mesh).

.....59

Fig. 26. Removal of heavy metal ions for mixed solution in continuous fixed bed column by Na-P1(D) (temp. : 20℃ ; flowrate : 0.6 L/hr ; bed length : 2.5 cm ; initial concentration : 0.1 mmol/L ; particle size : 200/270 mesh). 60

Fig. 27. Kinetic approach result with heavy metal ions in continuous fixed bed column 62

List of Tables

Table 1. The sampling regions and colors of scorias and zeolites synthesized from those.	17
Table 2. Cationic exchange capacity(CEC) of scorias and stnthesitic zeolites ..	18
Table 3. Comparison of heavy metal ion uptakes by Na-P1(D) in the single and mixed solutions	35
Table 4. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the removal of lead ion by zeolite at pH 4, 5 and nonadjusted pH	41
Table 5. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the removal of heavy metal ion by Na-P1(D)	44
Table 6. Ion exchange rate of lead ion for each of synthetic zeolites at nonadjusted pH	46
Table 7. Ion exchange rate of heavy metal ions for Na-P1(D) at nonadjusted pH	47
Table 8. Effective diffusion coefficients of heavy metal ions for synthetic zeolite at nonadjusted pH	51
Table 9. Parameters obtained from kinetic approach for Na-P1(D)	62

Summary

The removal performances of heavy metal ions (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} and Mn^{2+}) were studied using the zeolites synthesized from Cheju scoria in the batch and continuous fixed column reactor. The scoria which is found in large amounts in Cheju Island (where the eruptions occurred from Upper Pliocene to Lower Pleistocene), was sampled at four regions, Cheju-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). Five zeolites, Na-P1, sodalite(SOD), anacime(ANA), nepheline hydrate(JBW), cancrinite(CAN) from scoria A(which is the most predominant in the adsorption of heavy metal ions of previous study) and Na-P1 from the scoria of the other regions, were synthesized, and named as CAN(A), JBW(A), ANA(A), SOD(A), according to the region of scoria used. The removal performances of heavy metal ions were tested using the equilibrium concentrations for batch reactor or the effluent concentration histories for continuous fixed column reactor as a function of time until synthetic zeolites reached ionic equilibrium between zeolite and the solution of heavy metal ion or were exhausted. The results obtained from this study were summarized as follows:

1. Synthetic zeolites used in this study were more effective than natural zeolite and scoria for the removal of heavy metal ions.

2. The removal performances of heavy metal ions decreased in the order of Na-P1(A)>SOD(A)>ANA(A)>JBW(A)>CAN(A) among the species of synthetic zeolites and Na-P1(D)>Na-P1(C)>Na-P1(B)>Na-P1(A) among Na-P1 synthesized from the scoria with the region, irrespective of heavy metal ions. These results showed the same trend with cationic exchange capacity(CEC) for each synthetic zeolite, i.e., The synthetic zeolite with a higher CEC showed a higher removal performance.

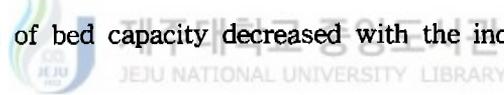
3. The uptakes of heavy metal ions by synthetic zeolites decreased in the order of Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+} based on the selectivity of each ion to ionic exchange site of synthetic zeolite for single and mixed solutions in batch or continuous fixed column reactor. For mixed solution, each heavy metal ion uptake was lower than that in single solution, and especially the uptake for

Mn²⁺ decreased greatly.

4. The uptakes of heavy metal ions by synthetic zeolites increased with the increase of initial heavy metal concentration and solution pH, and the decrease of the amount and particle size of synthetic zeolite in batch reactor. In continuous fixed column reactor, the removal capacity at breakthrough point(which removal efficiency of heavy metal ion is 90 % from breakthrough curve), decreased with the increase of heavy metal concentration and flow rate, and the decrease of bed length and solution pH.

5. In batch reactor, the uptakes of heavy metal ions by synthetic zeolites were described by Freundlich or Langmuir equation, but they followed the former better than the latter. The ion exchange rate of heavy metal ions by initial rate method showed the same trends as the uptakes obtained at equilibrium solution for the species of synthetic zeolites, Na-P1 and heavy metal ions. The effective diffusion coefficients of heavy metal ions by synthetic 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.

6. In continuous fixed column reactor, the maximum ion exchange capacity obtained for each of heavy metal ions, was similar to that in batch reactor, and the unused fraction of bed capacity decreased with the increase of bed length.



I. 서론

각종 유해물질과 유해성분의 제거 또는 회수하기 위한 합리적이고 효과적인 기술이 환경오염 방지와 부존자원의 재활용 전지에서 절실히 요구되고 있으며, 선진국에서는 폐수 중에 함유된 중금속의 제거 및 회수를 위해 다양한 처리법 개발이 진행되고 있다(EPA, 1991). 폐수로부터 중금속을 제거하기 위한 단위공정으로는 침전, 응집, 부상, 이온교환, 용매추출, 착염화, 여과, 증발, 막분리 방법 등을 들 수 있다.

흡착법 또는 이온교환법의 경우에는 흡착제로서 또는 이온교환제로서 활성탄, 실리카겔, 활성알루미늄 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(Weber 와 Morris, 1963; Murakami 등, 1981). 제주도 전지역 특히 기생화산지역에 널리 산재해 있는 스크리아는 화산폭발 할 때 분출된 여러 물질 가운데 다공질의 화산암, 화산모래, 기타 화산회 등이 혼합되어 있는 것으로 가볍고, 쉽게 파괴되지 않을 정도의 강도를 지니고 있으며(윤, 1991), 또한 미생물 및 다른 물질이 부착할 수 있는 충분한 표면적을 가지고 있고(조, 1999), 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 중금속 흡착능이 현저히 낮기 때문에 흡착제로 스크리아를 사용하기는 어려운 실정이다(감 등, 1999; 이 와 서, 1996, 조, 1999).

현재 사용되고 있는 천연 제올라이트 중 양질의 제올라이트는 고가이고 폐수처리용으로 이용되고 있는 제올라이트는 양이온치환용량(CEC)이 낮아서 다량으로 사용해야 그 효과가 나타나는 결점이 있으므로 CEC가 높으면서도 저렴한 폐수처리용 제올라이트를 개발 보급하는 것이 시급한 실정이다(문과 김, 1995). 외국에서는 화력발전소의 석탄회, 카올린 및 화산 유리질 물질 등에 알카리를 처리하여 제올라이트를 합성하는 연구가 진행되어 왔으며(Henmi, 1987; Okada, 1991), 국내에서는 최

근에 석탄회를 이용하여 제올라이트를 합성한 결과 등이 보고되고 있다(Kim 등, 1997; 오, 1999) 이는 석탄회의 실리카와 알루미늄이 70% 이상으로 매우 높기 때문에 제올라이트로 합성될 수 있다고 보고되었다. 또한 중금속 제거에 응용한 결과 그 효율이 석탄회에 비해 매우 뛰어난 것으로 보고되었다(Kim 등, 1997). 스코리아도 석탄회와 마찬가지로 실리카와 알루미늄이 60% 이상으로 비교적 높으므로(조, 1999; 윤, 1991), 제올라이트로 합성이 가능할 것으로 판단된다.

제주 스코리아는 부존 천연자원의 활용이라는 측면에서, 현재 타일, 벽돌 등의 건축재료, 딸기나 란 등의 고품배지물질, 도자기의 유약재료 등 극히 일부에 응용되고 있고, 콘크리트용 골재, 경량구조용 골재 등으로 활용성에 관한 연구(부 와 김, 1980, 홍, 1976), 강도특성에 관한 연구(남 등, 1997), 지질학적 연구(윤, 1991), 폐수 중 부유물질 제거(강 등, 1990; 이 등, 1992) 및 중금속 흡착에 관한 연구(조, 1999; 이 와 서, 1996)가 수행된 바 있다. 스코리아를 이용하여 폐수 중 중금속 흡착제로 응용할 경우 흡착능이 매우 낮기 때문에 실제 산업 폐수 중 중금속 제거에 적용하기에는 매우 어렵다. 따라서 스코리아의 물리화학적 특성을 고려하여 고부가가치 상품인 제올라이트로 합성이 가능하다면 중금속 제거능을 크게 향상시킬 수 있고, 제올라이트가 응용되고 있는 여러 가지 환경오염 물질 정화용으로 활용될 수 있을 것이다. 또한 스코리아는 지역에 따라 다양한 물리화학적 특성을 갖는 것으로 알려져 있다(조, 1999; 윤, 1991)

본 연구에서는 화산지역이라는 제주의 지형학적으로 다량 산재해 있고, 부존 천연자원의 활용이라는 측면에서 상당한 관심이 되고 있는 스코리아의 다양한 물리화학적 특성을 고려하여, 대표적으로 수 개 지역에서 스코리아를 채취하여 전북대학교 화학교육과에 의뢰하여 합성된 수 종류의 제올라이트를 이용하여 폐수 중의 중금속 제거능을 검토하였다. 수종의 중금속에 대해 합성 제올라이트의 종류, 스코리아의 지역별에 대한 합성 제올라이트 및 중금속 종류에 따른 제거능과 중금속 제거에 미치는 영향인자인 중금속의 초기농도, 합성 제올라이트의 양과 입자크기, pH, 혼합 중금속 등의 영향을 회분식 반응기와 연속식 반응기를 사용하여 조사하였고, 얻어진 실험 결과로부터 이온교환능, 이온교환속도, 유효확산계수 등을 산출하여 스코리아로부터 합성된 제올라이트의 폐수 중의 중금속 제거에서 활용 가능성을 검토하였다.

II. 이론적 고찰

1. 제올라이트

1) 제올라이트의 구조와 특성

제올라이트는 $M_xD_y[Al_{x+2y}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}] \cdot mH_2O$ 의 일반적인 화학식(여기서 M은 Na, K 등의 1가 알칼리 금속이며, D는 Mg, Ca, Sr, Ba 등의 2가의 알칼리토금속이며, x, y, m 및 n은 상수)으로 표시되는 다공성의 규산 알루미늄의 총칭으로서, 정사면체 정점에 4개의 산소가 있고, 중심에 Si와 Al 원자가 위치하여 이루어진 기본 단위가 서로 산소를 공유하며 무한히 규칙적으로 연결되어 있는 것으로 결정체의 골조내에는 매우 잘 발달된 channel과 동공(cage)들이 있고 골조를 이루는 평면 또는 동공내에는 물분자와 이온교환 가능한 양이온이 점유하고 있으며, 이들은 골조에 있는 산소와 결합되어 있다. 골조내의 물분자는 다른 점토광물과는 달리 가열, 감압하면 골격구조의 변화 없이 탈수가 가능하며 물분자가 제거된 제올라이트는 void volume이 매우 커서 같은 부피를 가지는 다른 어떤 물질보다도 훨씬 큰 비표면적(specific surface area)을 가진다. 또한 제올라이트 내에 존재하는 양이온은 다른 이온에 의해 교환되고, 교환되어진 양이온은 그 종류에 따라 제올라이트 골조내에서 차지하는 위치가 각각 다르며, 교환되어진 이온의 크기와 점유한 위치에 따라 제올라이트 골조 내로 출입할 수 있는 반경도 다르다(Motoyuki, 1990; Munson, 1973). 이러한 특성으로 인하여 분자의 크기에 따라 제올라이트에 의한 분자의 분리가 가능하며 이것은 일정한 크기 이하의 분자만을 흡수할 수 있으므로 제올라이트는 분자체(molecular sieve)라 불리기도 한다. 자연 중에 풍부히 존재하는 것으로 알려져 있는 Analcime, Chabazite, Clinoptilolite, Erionite, Ferrierite, Modenite, Phillipsite 등 7종의 제올라이트(Vaughan, 1978)는 이온교환용량, 물리적 강도, pH에 따른 화학적 안정성 등이 다르고 보고되고 있다(오, 1998; 유 등, 1997).

2) 제올라이트의 용도

제올라이트는 기체 또는 액체의 건조제, 가축사료, 비료, 살균제, 건조제 등의 혼합제, 이온교환능을 이용한 경수의 연화제 그리고 각종 화학반응에서의 촉매 등에 이용되고 있으며, 또한, 생성되는 환경 오염물질 제거에 활용하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. 즉 산업폐수 중에 함유된 각종 중금속 이온의 제거(감 등, 1999; Leppert, 1990; Loizidow 등, 1992; Pansini 등, 1991; Zamzow 등, 1990), 암모늄 이온의 제거(Bernal 과 Lopez, 1993; 노 등, 1990; Semmens 등, 1978; 송 등, 1998), 질소, 인 제거(유 등, 1997) H_2S , CO_2 , SO_x 및 NO_x 등 가스상 기체의 제거(Aiello 등, 1980; Kel'tsev, 1979; Zhang 등, 1993), 핵발전소에서 배출되는 ^{137}Cs , ^{90}Sr 의 제거(김 과 박, 1993; Mimura 등, 1992) 등 많은 연구가 수행되어 환경 오염물질 제거에 응용되고 있다. 이와 같이 제올라이트는 다양한 용도로 환경 오염물질 정화에 사용되고 있고, 또한 그 수요량이 막대하기 때문에 천연 제올라이트를 사용하거나 또는 천연 점토광물이나 석탄회 등을 제올라이트로 전환시켜 사용할 수 있다.

국내에서는 천연 제올라이트가 주로 동해안 지방인 월성군과 경북 포항, 경주 등에서 산출되는 것으로 알려져 있고 산출되는 천연 제올라이트는 채취하기 쉬운 암석의 형태로 존재하며, 현재 정확한 부존량은 파악되지 않고 있으나 많은 양이 존재하는 것으로 추정되고 있다. 그러나 국산 천연 제올라이트는 염기치환용량이 다른 점토광물에 비해 상당히 큰 편이지만 결정화도가 비교적 낮고, 석영이나 장석 등의 불순물이 상당량 혼재되어 있어 환경오염물질 제거에 응용시 그 제거효율이 낮은 것으로 보고되고 있다(김 등, 1981). 따라서 천연 제올라이트를 산·알칼리 등으로 처리하거나(감 등, 1999; Martin, 1981; 송 등, 1998), 화력발전소의 석탄회, 카울린 및 화산 유리질 물질을 알칼리 처리하여 제올라이트로 합성하여 산업폐수 등에 응용하고 있다(Henmi, 1987; Kim 등, 1997).

2. 제주 스코리아의 물리화학적 특성

제주에는 368 개에 달하는 기생화산이 존재하고 있고, 이들 기생화산은 생성환경,

분출물의 종류, 형성후의 용기, 차별침식, 용암류의 관입 및 화산 폭발시의 가스 함량의 여하 등에 따라 그 형태와 조성에서 각각의 특징을 보인다. 제주도 화산쇄의 일종인 스킨리아는 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(윤, 1991).

1) 광물조성

스킨리아는 지역 및 색깔에 따라 다소 광물 조성이 다르지만 주요광물은 사장석(Plagioclase), 휘석(Pyroxene), 자철석(Hematite), 감람석(olivine) 및 비결정질의 유리질 등으로 알려져 있다(조, 1999; 윤, 1991). 그 중 사장석은 Ca이 많은 Anorthite, 휘석은 Diopside가 주종을 이루며, Anorthite는 조암광물로서 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 조성을 가지며 보통 albite결정이 10~0%, anorthite 결정이 90~100% 함유된 광물이다. 휘석(pyroxene)은 인접한 4면체끼리 2개의 산소원자를 공유하는 규소 4면체의 단일 사슬로 된 결정구조를 갖고 있는데 제주 스킨리아는 투휘석(diopside)으로서 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 의 조성을 갖으며, 감람석은 금속을 함유하는 8면체 사슬이 독립된 SiO_4 4면체들을 연결하고 있는 사방정계결정구조를 가지며 보통 마그네슘 감람석(Mg_2SiO_4)과 철 감람석(Fe_2SiO_4)으로 나누어진다.

2) 화학적 조성과 물리적 특성

스킨리아는 지역에 따라 조금씩 차이가 있으나 입자가 수 cm 정도의 조립질이 주를 이루며, 기공이 많고 가벼우며 색깔은 적갈색, 황갈색, 흑색 및 암회색을 띤다. 주성분은 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 함량이 75%에 달하며(조, 199; 이 와 서, 1996; 윤, 1991), 유기불순물의 함량이 비교적 적게 나타나는 안정된 화학조성을 갖는다. 색상에 따른 산화물의 조성비를 보면 SiO_2 는 암회색 스킨리아가 높은 함량치를 보이며, Al_2O_3 는 황갈색과 흑색, Fe_2O_3 는 적갈색, CaO는 흑색, MgO는 암회색, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 는 암회색과 적갈색, TiO_2 는 적갈색 스킨리아가 각각 높은 함량을 보인다.

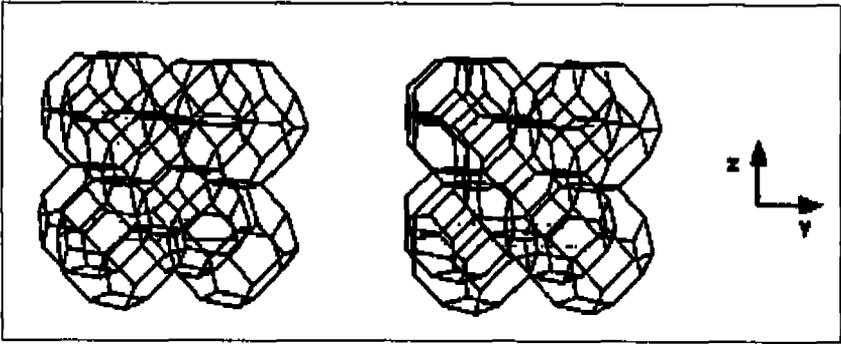
스킨리아의 물리적 특성(윤, 1991)보면, 내화도는 1120~1210℃ 이고, 흡수율은 17.7~32.5%로 높은 흡수율을 보인다. 마모율은 조직의 치밀, 강약, 균질, 기공의 파

다 등 여러 가지 요인에 기인하는 것으로 47.25~67.22%로 일반 자갈이나 모래보다 높다. 단위 용적당 중량은 0.65~0.75 g/cm³의 범위고, 스코리아의 기공내의 수분함유량에 기인하는 절대 건조 비중은 1.31~1.90의 범위를 보이며, 표면 건조 비중 1.85~2.45보다 작다.

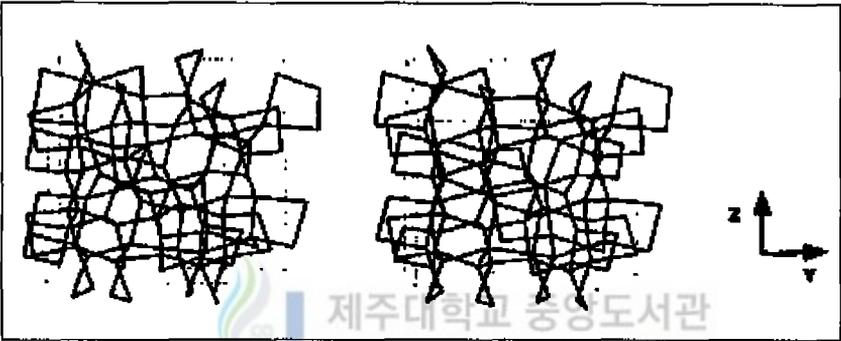
3) 제주 스코리아로부터 합성된 제올라이트의 특성

본 연구에서 제주 스코리아로부터 합성된 합성 제올라이트의 결정구조 모양 및 세공형태는 다음 Fig. 1에 나타내었다.

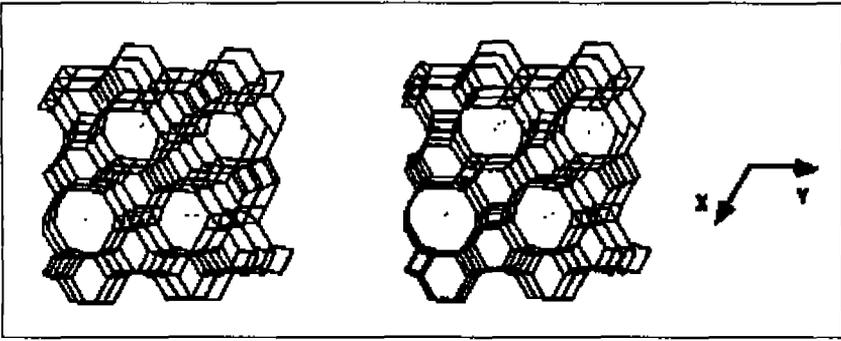
Figure 1의 a는 SOD의 결정 구조의 모양으로 6각, 4각의 면체들이 규칙적으로 배열되어 세공과 긴 터널을 만들고 있는데, 큰 세공의 크기는 3Å이하로 그 크기가 작아 겨우 물분자나 작은 양이온만이 통과 될 수 있다. b는 ANA으로 8각, 6각, 4각의 면체들이 규칙적으로 배열되어 있으며, SOD 처럼 세공의 크기가 3Å이하로 작다. c는 CAN로서 6각의 큰 세공을 보여주며, 크기도 5.9Å으로 큰 구멍을 가지고 있어 비교적 큰 양이온들이 무난히 통과될 수 있으나 한 면으로만이 터널을 보이고 있어 한 구멍이 막히면 제올라이트로서의 효율이 떨어지게 된다. d는 JBW로 8각, 6각, 4각의 면체들이 규칙적으로 배열되어 큰 세공의 크기가 3.7~4.8Å으로 비교적 크나 이것도 한 면으로만이 터널을 가지고 있다. e는 Na-PI으로 8각, 4각의 면체들로 구성되어 있으며, 큰 세공의 크기가 3.7~4.8Å로 크기도 클 뿐만 아니라 규칙적으로 배열된 큰 터널이 한 면이 아니라 두 개의 면으로 되어있어 한 구멍이 막히게 되어도 다른 통로로 통하여 막힘이 없어 다른 것에 비해 효율이 좋으며, 세제공장에서 센물을 단물로 바꾸는데 사용하고 있는 A형 제올라이트 보다 그 효능성이 좋은 것으로 보고되고 있다(전, 1999).



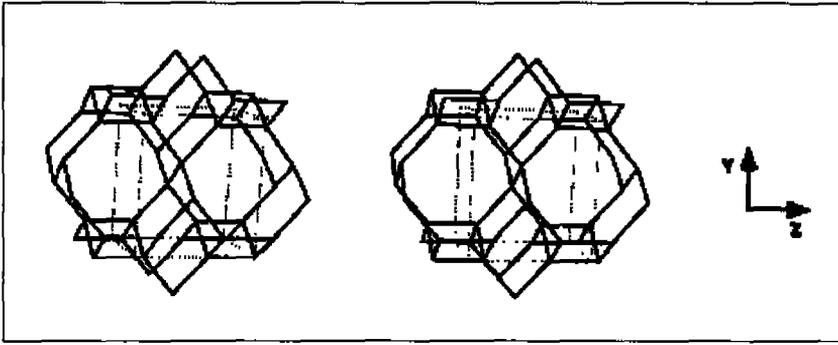
a. SOD



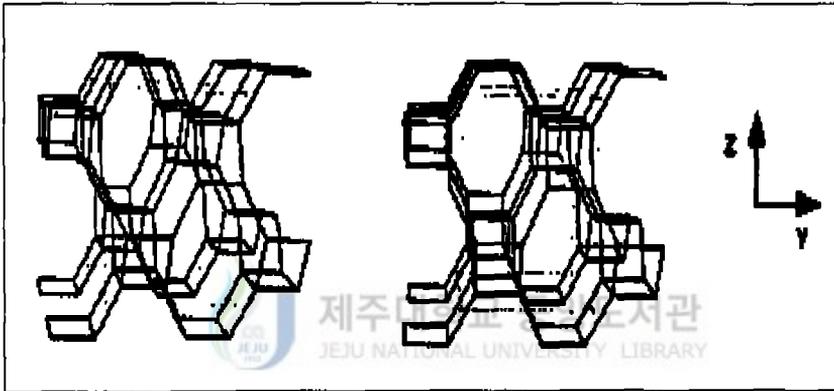
b. ANA



c. CAN



d. JBW



e. Na-P1

Fig. 1. Model of zeolites synthesized from Cheju scoria.

3. 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거

1) 중금속 이온의 제거이론

흡착제에 의한 피흡착물의 제거는 크게 교환흡착(흡착제와 피흡착제 간의 전기적인 친화), 물리적인 흡착(Van der Waals 힘), 그리고 화학적인 흡착(피흡착제와 흡착제 표면간의 화학적인 결합)으로 나눌 수 있으며(Weber, 1974), 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거는 넓은 의미의 흡착인 이온교환에 의하여 이루어진다(오, 1998; 송 등, 1998).

이온교환은 고상과 액상의 두 개의 상(phase) 사이에 가역적으로 이온교환이 일어나는 현상으로 이것에 의해 목적으로 하는 이온을 제거하는 것이다. 수중에 용해하고 있는 여러 가지 이온은 이온교환체 입자의 교환기와 반응하여 화학적으로 흡착된 경우이지만, 그 반응은 보통 화학 양론적으로 진행된다. 이 과정에서 고체상의 구조에 화학적인 변화가 일어나는 것은 아니며, 단지 교환기 부분에서 교환 반응만 진행하게 된다. 이와 같은 성질을 나타내는 고체상의 물질을 이온교환체라 한다.

이온교환체의 교환 평형은 단순히 교환반응만의 평형에 한한 것이 아니고, 교환체의 판능기(고정이온)와 대립이온(가동이온)의 수화와 같은 이온간의 반발, 이온교환체에서 액상 중의 전해질의 일부가 이온교환에 의하지 않고 이온교환체 내로 이동하는 수착 평형 등도 포함되어 있는 것으로 그 내용은 아주 복잡하다.

2) 중금속이온 제거 반응속도

(1) 물질전달 기구

제올라이트에 의해 용액중의 중금속 이온이 제거되는 과정은 대류확산에 의한 제올라이트 주위의 외부 물질전달과 제올라이트 입자내의 확산 및 제올라이트 내부 표면에서의 이온교환 반응의 3단계로 진행된다. 일반적으로 제올라이트 내부 표면에서의 반응속도는 매우 빠르기 때문에 이에 대한 저항은 무시되므로 중금속 제거 속도는 대류확산에 의한 제올라이트 주위의 외부 물질 전달과 제올라이트 입자내의 확산에 의해 지배된다. 입자내 확산기구 모델은 세공확산과 표면확산의 두 가지 확

산기구에 의해 해석된다. 세공확산은 추진력이 세공 내 액상에서의 중금속 이온의 농도구배이며, 표면확산의 경우는 세공 벽에서의 농도 구배로써 각각의 물질전달 flux는 다음과 같이 나타낼 수 있다(Boyd 등, 1974 ; Dryden과 Key, 1954; Ramos, 1981; 丹保 등, 1976).

$$\text{세공 확산속도 : } N_p = -D_p \left(\frac{dC_A}{dr} \right) \quad (1)$$

$$\text{표면 확산속도 : } N_s = -\rho_p D_s \left(\frac{dq_A}{dr} \right) \quad (2)$$

외부물질전달 저항이 지배될 때 물질전달 속도는 다음과 같다.

$$N_A = k_f (C_A - C_{Ae}) \quad (3)$$

식(3)에 의해 회분계에서 제올라이트 주위의 액 본체 용액에서 중금속 이온에 대한 물질수지식과 초기조건은 다음과 같이 된다.

$$-V \frac{dC_A}{dt} = \frac{3Mk_f}{\rho_p R} (C_A - C_{Ae}) \quad (4)$$

초기조건: $t=0, C_A=C_{A0}, C_{Ae}=0$

여기서 D_p 는 공극확산계수, D_s 는 표면확산계수, ρ_p 는 제올라이트의 밀도, dC_A/dr 는 제올라이트를 구형으로 가정했을 때 공극에서의 반경에 따른 농도구배, dq_A/dr 은 제올라이트를 구형으로 가정했을 때 반경에 따른 입자내 A이온의 농도구배, k_f 는 물질전달계수, C_A 는 A이온의 초기농도, C_{Ae} 는 A이온의 평형농도이다. M은 제올라이트의 중량, V는 용액의 부피, r, R는 제올라이트 입자의 반경이다.

(2) 입자내 확산모델

입자내 확산과정의 해석법에 대해서는 Satterfield(1970), Kawazoe 와 Kawai(1972), Kawazoe 와 Takeuchi(1974) 등에 의해 보고되고 있다.

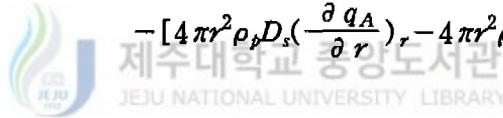
회분계의 액상에서 제올라이트 입자내 확산방정식을 유도하기 위해서는 다음과 같은 가정이 필요하다.

- (1) 제올라이트의 입자는 반경이 R인 구형이다.
- (2) 제올라이트 입자의 세공구조는 균일하다.
- (3) 제올라이트 입자 바깥 표면의 액경막에서의 물질전달저항은 무시한다.
- (4) 중금속 이온교환 반응속도는 확산속도보다 충분히 빨라서 세공 내 중금속 이온의 농도와 제거량과의 사이에 평형관계가 성립된다.

제올라이트 입자를 반경 R인 구로 생각하고, 반경 r과 r+dr 간의 미소구간에 대해서 물질수지를 취하면 다음과 같이 된다.

$$4\pi r^2 dr \left(\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_A}{\partial t} \right) = - \left[4\pi r^2 D_b \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_r - 4\pi r^2 D_b \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r+dr} \right] \quad (5)$$

$$- \left[4\pi r^2 \rho_b D_s \left(\frac{\partial q_A}{\partial r} \right)_r - 4\pi r^2 \rho_b D_s \left(\frac{\partial q_A}{\partial r} \right)_{r+dr} \right]$$



양변을 $4\pi r^2 dr$ 로 나누고, $dr \rightarrow 0$ 으로 하면

$$\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_A}{\partial t} = D_b \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \rho_b D_s \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (6)$$

여기서 세공에서의 축적을 무시하면 다음과 같이 된다.

$$\rho_b \frac{\partial q_A}{\partial t} = D_b \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \rho_b D_s \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (7)$$

세공 내에서 이온교환량과 액 농도와의 사이에 평형관계가 유지된다고 가정하면 다음 식이 성립한다.

$$\frac{dq_A}{\partial t} = \left(\frac{dq_A}{dC_A}\right)\left(\frac{dC_A}{dr}\right) \quad (8)$$

이 관계식을 이용하면 식(7)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \left[\frac{D_p}{(\partial q_A / \partial C_A)\rho_p} + D_s \right] \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (9)$$

따라서, 평형제거량 기준의 입자내 유효확산계수 D_L 를

$$D_L = \frac{D_p}{(\partial q_A / \partial C_A)\rho_p} + D_s \quad (10)$$

로 정의하면, 식(9)은 다음과 같이 간단한 식으로 표현된다.

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = D_L \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (11)$$

초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} t=0, \quad 0 \leq r < R, \quad q_A &= 0 \\ t > 0, \quad r=R, \quad q_A &= q_e = \text{const} \\ t \geq 0, \quad r=0, \quad (\partial q_A / \partial r) &= 0, \end{aligned} \quad (12)$$

입자내 세공과 세공 벽에서의 평형이 성립한다고 가정하면 평균 제거량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q_m = \frac{3}{R^3} \int_0^R q_A r^2 dr \quad (13)$$

계산에 의해 입자내의 q_A 의 분포가 구해지면 이 분포로부터 식(13)에 의해 계산

함으로써 평균 제거량을 구할 수 있다.

Crank(1975)는 외부물질전달저항을 무시한 경우 식(11)을 식(12)의 초기조건과 경계조건을 이용하여 풀어, 입자내부의 시간 t 에 있어서 제거량의 분포를 나타내는 다음 식을 해석적으로 구하였다.

$$q_A(r, t) = q_e \left[1 - \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_L t}{R^2}\right) \right] \quad (14)$$

여기서 시간 t 와 평형에서 제거된 중금속 이온의 양을 각각 $q_A(r, t)$ 와 q_e 라고 할 경우 본체 용액에서 물질수지를 나타내면 다음과 같다.

$$q_A = VC_{A0} - VC_A \quad (15)$$

$$q_e = VC_{A0} - VC_{Ae} \quad (16)$$



따라서 평형도달율 $F(t)$ 는 다음과 같다.

$$F(t) = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} - C_{Ae}} \quad (17)$$

t 시간 동안에 액상으로부터 입자내부로 이동한 중금속 이온의 양으로부터 입자의 평균 제거량(q_m)을 구하면, t 시간 후의 평형 도달률 $F(t)$ 는 다음 식으로 주어지며 (北川 와 鈴木, 1976),

$$F(t) = \frac{q_m}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_L t}{R^2}\right) \quad (18)$$

이는 다음과 같은 급수로 표시된다(Helfferich, 1962).

$$F(t) = \frac{6}{R} \sqrt{\frac{D_L t}{\pi}} - \frac{3D_L t}{R^2} + \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 R^2}{D_L t}\right) \left(1 - \frac{3D_L t}{2n^2 R^2} + \frac{15\pi^2}{4n^4} \dots \dots \dots\right) \quad (19)$$

Boyd 등(1947a)은 초기단계 즉, $F(t) \leq 0.05$ 일 때는 $f(t)$ 를 다음과 같은 근사식으로 나타낼 수 있다고 하였다.

$$F(t) = q_t/q_e = \frac{6}{R} \sqrt{\frac{D_L t}{\pi}} = k(t)^{1/2} \quad (20)$$

따라서, 증금속 이온교환 전후의 액농도의 변화가 적은 조건에서 회분식 실험을 행하여, $F(t)$ 를 $t^{1/2}$ 에 대해 도시하여 얻어지는 직선의 기울기로부터 식(20)에 의해 입자내 유효확산 계수 D_L 를 구할 수 있다.

그러나, Vermeulen(1953)는 평형도달율이 커지면 Boyd의 식으로는 오차가 커지므로 다음과 같은 근사식으로 D_L 를 계산하는 것이 바람직하다고 추천하였다.

$$F(t) = \sqrt{1 - \exp(-\pi^2 D_L t / R^2)} \quad (21)$$

이를 선형화 하면 다음과 같이 표시된다.

$$\ln[1 - (q_t/q_e)^2] = -(\pi^2 D_L / R^2)t \quad (22)$$

III. 실험 재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 합성 제올라이트와 이들의 원료물질인 스크리아의 채취지역 및 색깔은 Table 1과 같다. 채취된 스크리아 중 조(1999)의 보고에서 중금속 흡착능이 가장 우수한 스크리아로부터 Na-P1, SOD, ANA, JBW, CAN 등 5종류의 제올라이트가, 기타 지역의 스크리아(B, C, D)로부터 Na-P1이 합성되었다. Na-P1은 지역별 스크리아에 따라 반응조건은 조금씩 다르지만 NaOH 농도 1~2M, 온도 100~120℃에서, SOD는 4M 이하의 농도, 100~150℃에서, ANA는 1~2M 농도, 130℃ 이상에서, JBW는 3M 농도, 140℃ 이상에서, CAN은 4M 이상의 농도, 160℃ 이상에서 합성되었다.

Table 1. The sampling regions and colors of scorias and zeolites synthesized from those.

Symbol	Scorias		Synthetic Zeolite
	Sampling region	Color	
A	Cheju-shi Ponggae-dong	Dark gray	Na-P1(A)
			SOD(A)
			ANA(A)
			JBW(A)
			CAN(A)
B	Pukcheju-gun Hanlim-eup Sangmyong-ri Mangoreum	Yellowish brown	Na-P1(B)
C	Pukcheju-gun Hanlim-eup Keumag-ri	Reddish brown	Na-P1(C)
D	Namcheju-gun Andeok-myun Dongkwang-ri	Reddish brown	Na-P1(D)

합성 제올라이트는 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척하였고, 이것을 105℃에서 일정시간 동안 건조시켜 수분을 제거한 후, 입자 크기를 35/80, 100/170 및 200/270 mesh의 크기로 분류하여 사용하였으며, 이때 각각의 평균 입경은 0.270, 0.109 및 0.018 mm 이었다.

스코리아 및 합성 제올라이트에 대해 1M CH₃COONH₄법(Page, 1985)으로 측정된 양이온 치환용량(CEC)는 Table 2와 같다. 합성 제올라이트는 CAN을 제외하고 약 150 meq/100g 이상으로 스코리아에 비해 약 25배 이상의 높은 값을 보였다. Na-P1의 CEC는 지역별 스코리아에 따라 차이를 보였으며, 특히 Na-P1(D)의 CEC는 235 meq/100g으로 원료 스코리아에 비해 57배의 높은 값을 보였다.

Table 2. Cationic exchange capacity(CEC) of scorias and stnthesitic zeolites

Adsorbent	CEC (meq/100g)
Scoria	
A	6.1
B	3.4
C	3.1
D	4.1
Synthesized zeolites	
CAN(A)	112.3
JBW(A)	147.1
ANA(A)	151.6
SOD(A)	157.5
Na-P1(A)	162.5
Na-P1(B)	171.3
Na-P1(C)	173.8
Na-P1(D)	235.1

본 실험에 사용된 중금속 이온은 Aldrich사 제품의 $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ 를 사용하였으며, 기타 시약은 시판 특급 혹은 일급 시약을 사용하였다. 중금속 용액의 제조는 탈이온 증류수로 각 중금속 이온에 대해 10 mmol/L로 조제한 후 각각 0.05~0.6 mmol/L로 희석하여 사용하였다. 중금속 농도는 원자 흡광광도계(GBC 904AA)로 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 에 대해 각각 217.0 nm, 324.7 nm, 228.8 nm, 460.7 nm 및 279.5 nm에서 분석하였으며, Sr^{2+} 에 대해서는 이온화 영향을 방지하기 위해 2000 $\mu gK/mL$ 를 함유하는 KCl 용액을 시료 및 표준액에 첨가하여 분석하였다.

2. 실험방법

1) 회분식 흡착 실험

회분식 실험은 Fig. 2에 나타난 장치를 사용하였다. 1L 삼각 플라스크에 0.05~0.6 mmol/L의 각 중금속 용액 500 mL를 넣은 후 여기에 일정량의 합성 제올라이트를 넣고 교반하면서 일정 시간 간격으로 2 mL의 시료를 취하여 이를 원심분리기(VS-4000)를 이용하여 4000 rpm 이상에서 10분 동안 원심분리한 후 상정액을 중금속 농도 분석에 사용하였다. 이 때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 20°C의 일정온도로 유지시켰으며, 시간에 따른 농도변화를 측정하여 평형에 도달하였을 때 실험을 종료하였다.

중금속 이온제거에 미치는 pH의 영향을 살펴보기 위해 0.2 mmol/L의 각 중금속 이온 용액에 $HNO_3/NaOH$ 용액으로 pH를 2, 3, 4, 5, 6 및 7로 조정하여 위의 실험과 같은 방법으로 실험하였다.

2) 연속식 실험

연속식 중금속 이온 제거 실험은 Fig. 3에 나타난 장치를 사용하였다. 사용된 칼럼은 내경이 0.75cm, 길이가 약 15cm 되는 유리관을 사용하였고, 충전된 합성 제올

라이트의 위, 아래에는 유리섬유를 깔아 용액이 균일하게 관내를 흐를 수 있도록 하였다. 유입 원수는 peristaltic 펌프에 의해 상향류 방식으로 유입시키고, 유출액 중의 중금속 농도를 일정 시간 간격으로 취하여 분석하였다.

실험 조건은 Na-P1(D)를 사용하여 중금속 이온의 농도를 0.05~0.2 mmol/L로, 층 높이는 1.25 cm(0.5g), 2.5 cm(1.0g), 5.0 cm(2.0g)로 하고, 유속은 0.3 L/hr, 0.6 L/hr, 0.9 L/hr로 변화시키며 실험을 하였다.

합성 제올라이트를 함유하지 않는 중금속 용액에 대해 공시험을 하여 실험 결과를 보정하였다.

중금속 이온의 평형 제거량 계산 방법은 아래와 같이 하였다.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{1000M} \quad (23)$$

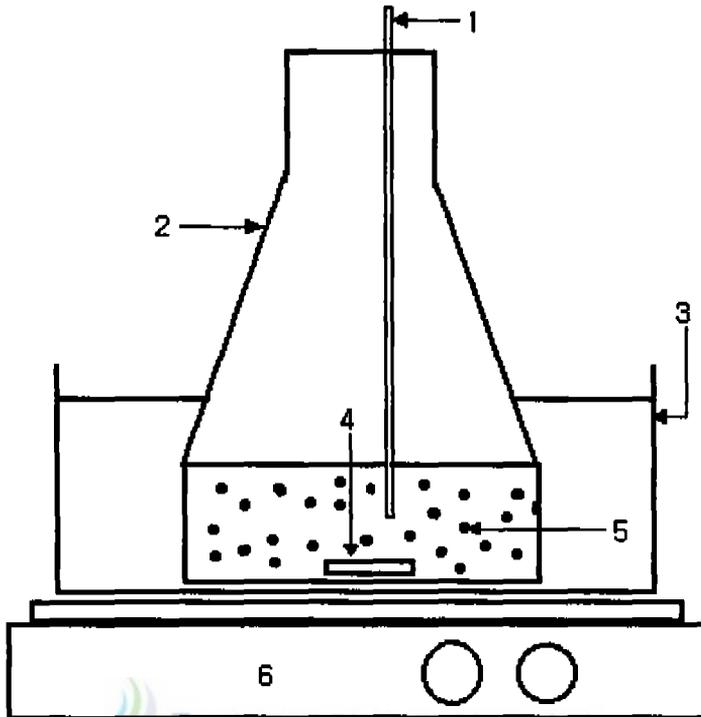
q_e : 합성 제올라이트 단위 중량당 제거되는 중금속 이온의 양(mmol/g)

C_o : 중금속 이온의 초기 농도(mmol/L)

C_e : 중금속 이온제거 평형 후 용액 중 잔류 중금속 이온의 농도(mmol/L)

V : 용해된 중금속 이온의 부피(mL)

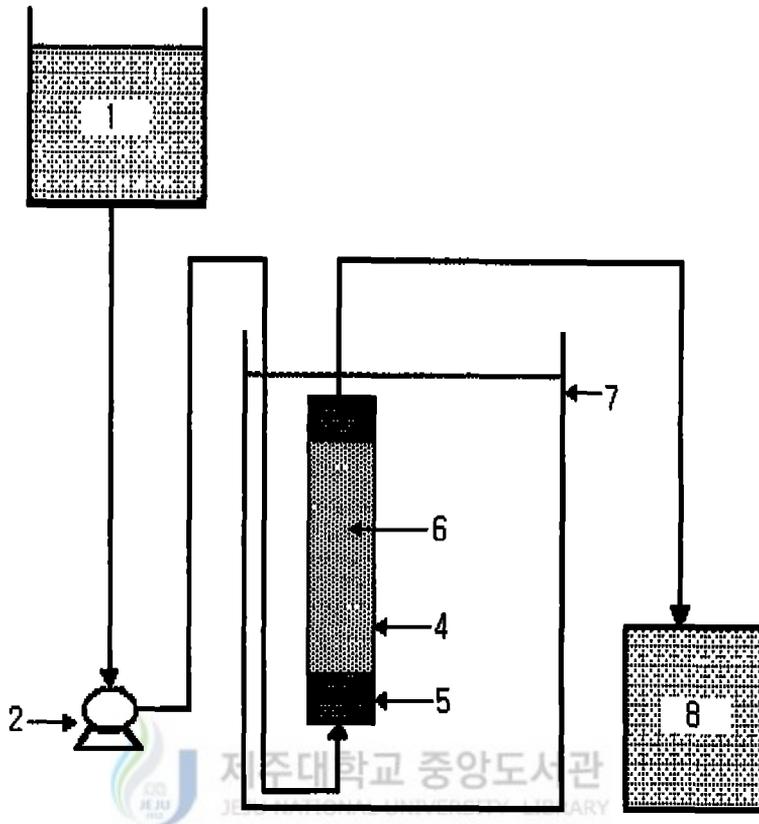
M : 합성 제올라이트의 중량(g)




 제주대학교 중앙도서관
 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

- | | |
|----------------|-----------------------|
| 1. Thermometer | 2. Erlenmeyer flask |
| 3. Water bath | 4. Stirrer bar |
| 5. Zeolite | 6. Stirring hot plate |

Fig. 2. Schematic diagram of batch reactor.



- | | |
|---------------|-----------------------|
| 1. Feed tank | 2. Micro tube pump |
| 3. Flow meter | 4. Glass column |
| 5. Glass wool | 6. Zeolite |
| 7. Water bath | 8. Effluent collector |

Fig. 3. Schemetic diagram of experimental continuous fixed bed apparatus

IV. 결과 및 고찰

1. 회분식 실험결과

1) 합성 제올라이트의 중금속 이온 제거능 비교

(1) 합성 제올라이트의 종류에 따른 중금속 이온 제거능 비교

스코리아 A로부터 합성된 Na-P1(A), SOD(A), ANA(A), JBW(A) 및 CAN(A) 제올라이트의 중금속 제거능을 비교하기 위하여 각 중금속 이온의 초기농도를 0.05~0.6 mmol/L로 변화시키고, 200/270 mesh의 각 합성 제올라이트 0.1g을 가한 후 시간에 따른 농도 변화를 조사하였다. 그중 Na-P1(A)에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 합성 제올라이트로 중금속 계가 평형상태에 도달하는 시간은 60분 이내로, 송 등(1998)에 의한 천연 제올라이트 40 및 140 mesh 크기의 입자를 이용한 NH_4^+ 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 제올라이트에 의한 중금속 이온 제거에 대해서도 비슷한 경향을 보였다.

Figure 5는 각 중금속 이온 0.2 mmol/L에 대해 각 합성 제올라이트의 평형제거량(q_e)을 비교하여 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 각 합성 제올라이트에 의한 중금속 이온의 평형제거량은 중금속 이온의 종류에 관계없이 Na-P1(A)이 가장 높았으며, Na-P1(A)>SOD(A)>ANA(A)>JBW(A)>CAN(A)의 순이었다. 이 결과는 각 합성제올라이트에 대한 양이온 치환용량(CEC) 162.5, 157.5, 151.6, 147.1, 112.3 meq/100g과 같은 경향이였다. 즉 합성 제올라이트의 CEC가 클수록 중금속 이온의 평형제거량은 증가하였다. Na-P1에 의한 각 중금속 이온의 평형제거량을 SOD, ANA, JBW, CAN에서와 비교하여 보면, Pb^{2+} 의 경우 각각 1.03배, 1.07배, 1.12배 그리고 1.41배, Cu^{2+} 의 경우, 각각 1.04배, 1.12배, 1.18배 그리고 1.32배, Cd^{2+} 의 경우 각각 1.07배, 1.12배, 1.19배 그리고 1.52배, Sr^{2+} 의 경우 각각 1.05배, 1.09배, 1.19배 그리고 1.61배, Mn^{2+} 의 경우 각각 1.08배, 1.21배, 1.32배 그리고 1.18배 높은 제거량을 보였다.

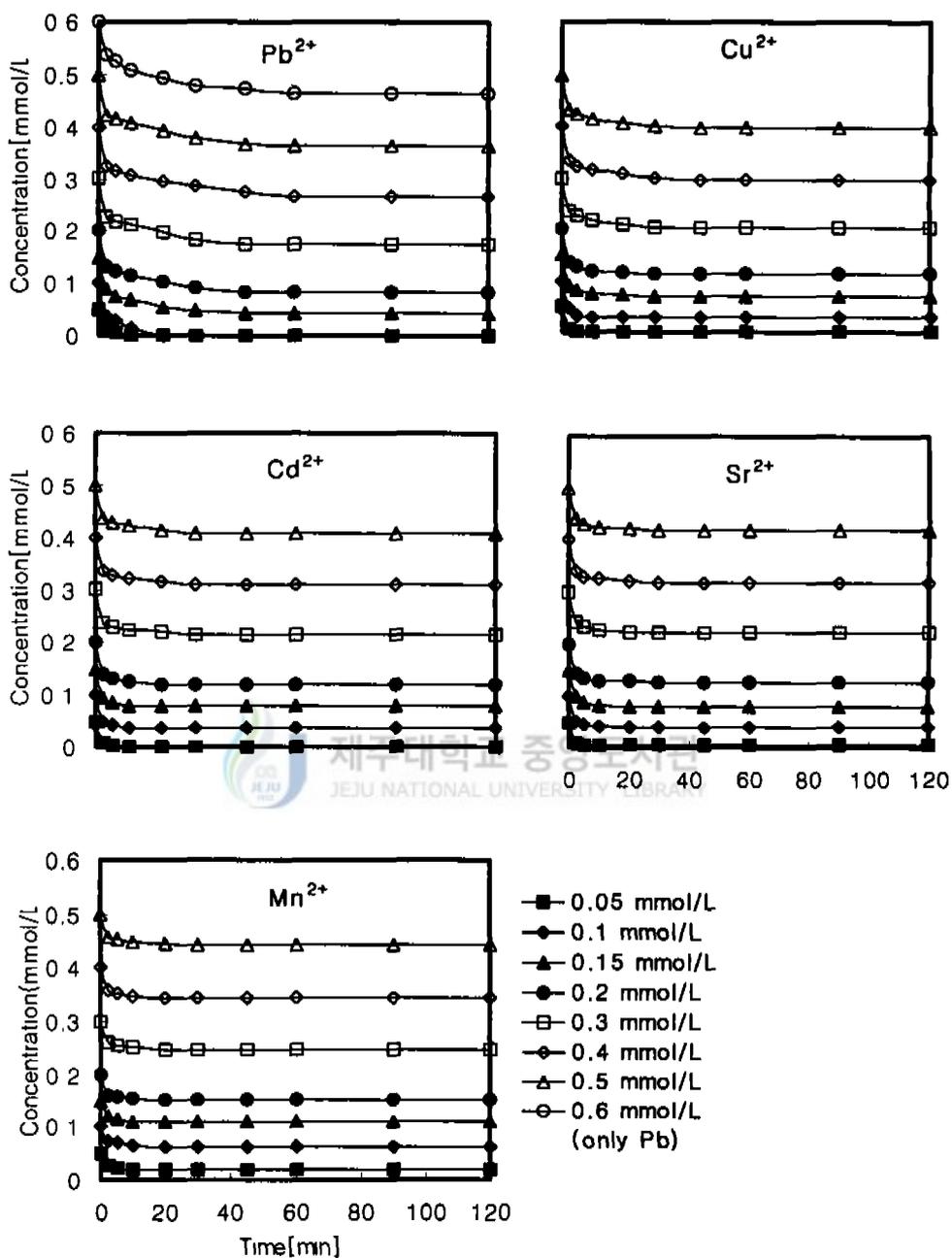


Fig. 4. Concentration profiles for the removal of heavy metal ions by Na-P1(A) at nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1 g/500mL ; particle size : 200/270 mesh)

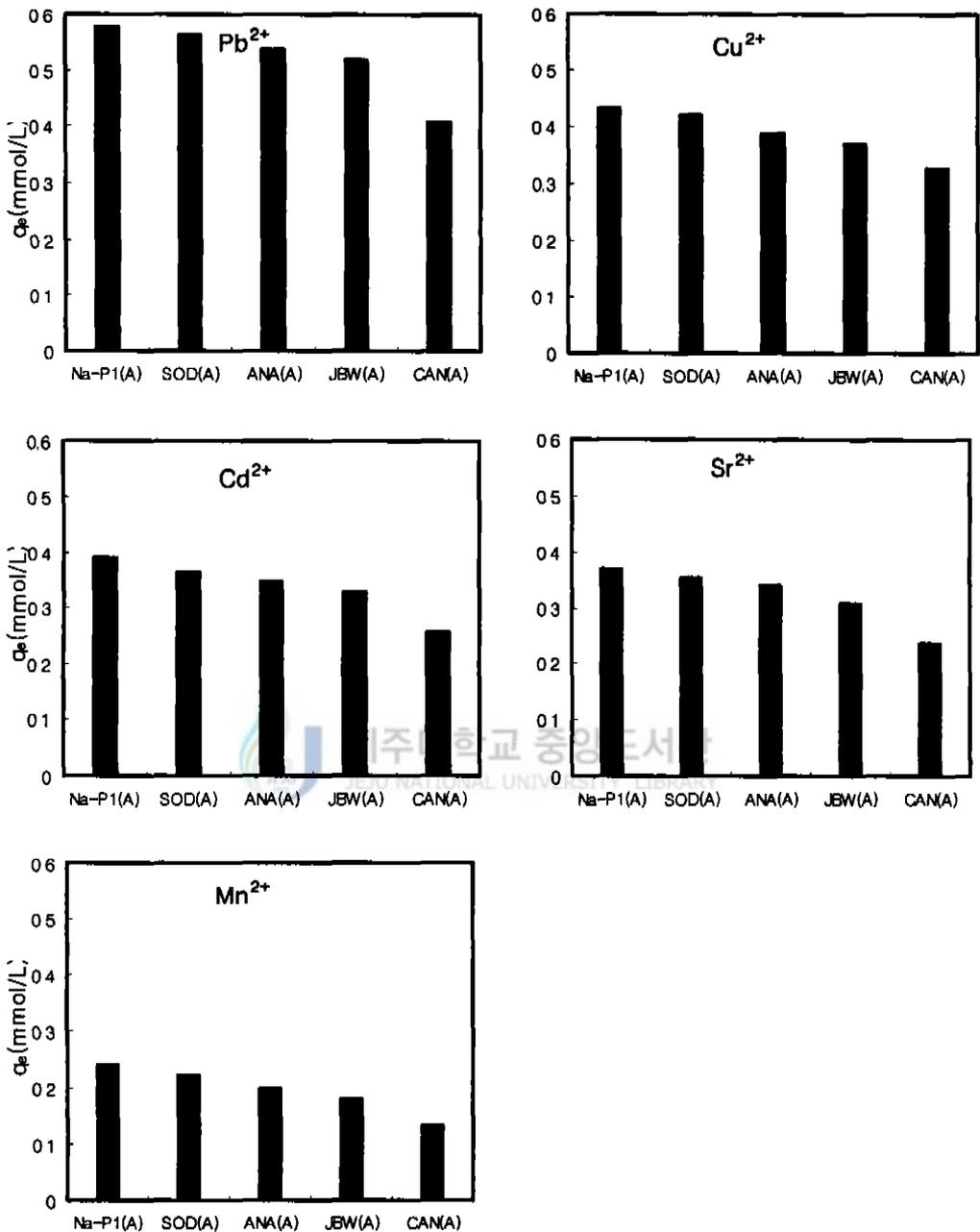


Fig. 5. Comparison of heavy metal ion uptakes(q_e) with the species of synthetic zeolites at nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1 g/500mL ; particle size : 200/270 mesh ; heavy metal ion concentration : 0.2 mmol/L).

(2) 지역별 스코리아에 따른 Na-P1의 중금속이온의 제거능 비교

앞서 검토한 합성 제올라이트 종류에 따른 중금속 이온 제거능 검토에서 가장 우수한 Na-P1의 지역별 스코리아에 따른 중금속 이온 제거능을 비교하기 위하여 각 중금속 이온 초기농도 0.4 mmol/L에 대해 200/270 mesh의 Na-P1 0.1g을 가한 후 측정된 평형 제거량(q_e)을 Fig. 6에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 Na-P1에 의한 중금속 이온 평형제거량은 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 162.5, 157.5, 151.6, 147.1, 112.3 meq/100g와 같은 경향이였다. 즉 각 Na-P1의 CEC가 클수록 중금속 이온 평형 제거량은 증가하였다. Na-P1이 다른 중금속 제거능을 보이는 것은 스코리아의 화학적 조성에 따라 합성되는 Na-P1의 수득율에 차이가 나기 때문인 것으로 판단된다. 전(1999)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 각 중금속 이온의 평형제거량을 Na-P1(A), Na-P1(B), Na-P1(C)에서와 비교하면, Pb^{2+} 의 경우 각각 1.61배, 1.36배, 1.29배, Cu^{2+} 의 경우 1.48배, 1.38배, 1.34배, Sr^{2+} 의 경우 각각 1.65배, 1.45배, 1.32배, Mn^{2+} 의 경우 각각 1.76배, 1.56배, 1.36배의 높은 제거량을 보였다.

(3) 스코리아 및 천연 제올라이트와의 중금속이온의 제거능 비교

본 실험에서 사용한 Na-P1(D)와 이것의 원료인 스코리아 D 및 천연제올라이트 DA(포항시 구룡포읍 대신리 産)와의 중금속 제거능을 비교하기 위하여 각 흡착제의 양을 0.1g으로 하고, Cu^{2+} 의 초기 농도를 0.2 mmol/L로 하여 평형제거량 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 Na-P1(D)의 Cu^{2+} 평형제거량은 0.68 mmol/L로 천연 제올라이트 0.16 mmol/L, 스코리아 0.0115 mmol/g에 비해 약 4배, 60배의 월등히 높은 제거능을 보임을 알 수 있었다. 천연 제올라이트가 낮은 제거능을 보이는 것은 천연적으로 만들어졌기 때문에 결정 결합구조 또는 세공이 이물질로 막혀있기 때문으로 사료된다.

향후 중금속 이온 제거 실험에서는 Na-P1(D)를 사용하였다.

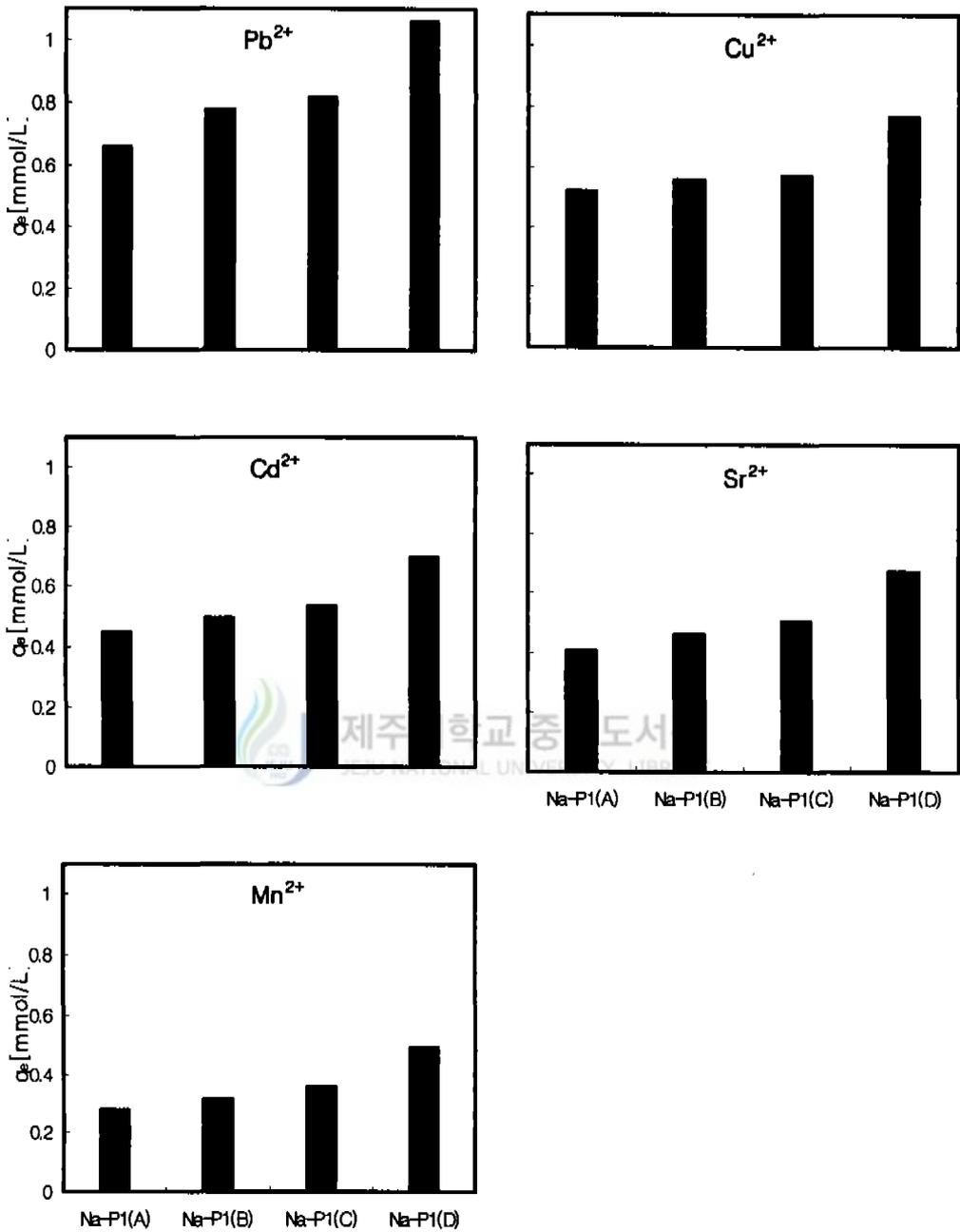


Fig. 6. Comparison of removal of heavy metal ion uptakes(q_e) by Na-P1 synthesized from scoria with region at nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1 g/500mL ; particle size : 200/270 mesh ; heavy metal ion concentration : 0.4 mmol/L).

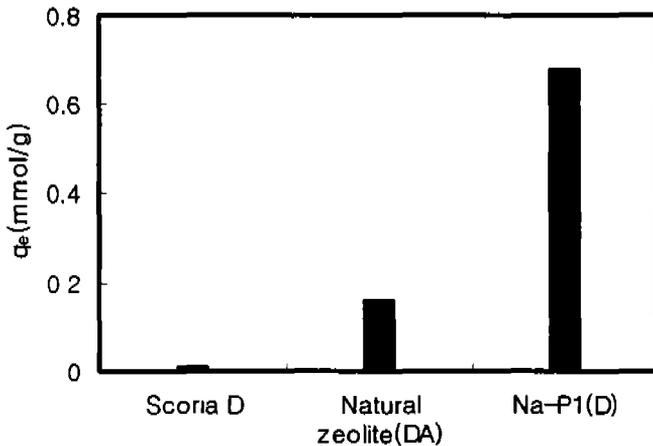


Fig. 7. Comparison of copper ion uptakes for Na-P1(D), scoria D and natural zeolite(DA) (copper ion concentration : 0.2 mmol/L adsorbent weight : 0.1 g/500mL ; particle size : 200/270 mesh).

2) 중금속 제거능에 미치는 영향인자

(1) 초기 중금속 이온 농도의 영향

초기 중금속 이온의 농도가 중금속 제거능에 미치는 영향을 살펴보기 위해 200/270 mesh의 Na-P1(D) 0.1 g을 사용하고 중금속 이온 Pb^{2+} 의 초기농도를 0.05~0.6 mmol/L로 변화시킴에 따른 평형제거량 및 제거율의 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 Pb^{2+} 의 초기 농도가 높을수록 제거율은 낮아지나 제올라이트의 단위 무게당 평형제거량은 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 활성탄과 같은 흡착제에 의한 흡착현상에서 일반적으로 관찰되는 현상이고, 국내산 천연 제올라이트를 사용하여 Cu, Mn, Pb, Sr 등의 2가 중금속 이온의 제거 실험시 중금속 용액의 초기 농도가 높아질수록 중금속 이온의 제거율은 낮아지나 제거량은 증가하였다는 감 등(1999)의 보고, 스코리아를 이용한 Cu^{2+} 의 흡착제거에서 Cu^{2+} 의 초기농도가 높을수록 Cu^{2+} 이온의 제거율은 낮아지나 스코리아의 단위 무게당 흡착량은 증가한다는 조(1999)의 보고와 일치하였다. 그림에는 나타내지 않았지만 다른 중금속 이온에 대해서도 동일한 결과가 얻어졌다. 용액중의 중금속 이온의 농도가 높을수록 중금속 이온의 제거율이 낮아지는 것은 동일 조건에서는 합성 제올라이트의 단위 무게당 제거량은 일정한 반면에 상대적으로 초기 중금속 이온의 농도가 높

아짐으로써 제거율이 낮아지기 때문이다. 또한 중금속 이온의 농도가 높아짐에 따라 중금속 이온의 제거량이 증가하는 결과는 합성 제올라이트에 의한 용액내의 중금속 이온의 제거가 제올라이트 표면에서만 일어나는 것이 아니라 제올라이트 내부에서도 일어나는데, 이때 중금속 이온이 제올라이트 내부에 확산해 가는 추진력은 농도구배이며, 제올라이트 내부와 용액사이의 농도구배가 클수록 중금속 이온의 확산이 잘 되기 때문으로 사료된다.

Figure 9는 초기 중금속 이온 농도변화에 대한 각 중금속 이온의 평형제거량의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 중금속 평형 제거량은 Pb^{2+} 의 경우가 가장 높은 것으로 나타났으며, $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순이었다. 이는 합성 제올라이트의 골조내의 제거부위와 중금속 이온간의 선택성에 기인되는 것으로 사료된다. 이 결과는 천연 제올라이트에 의한 중금속 이온 제거능은 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 감소하였다는 감 등(1999)의 보고, 스코리아에 의한 중금속 이온 흡착량은 $Pb^{2+} > Cu^{2+}, Cr^{3+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 강조하였다는 조(1999)의 보고, 석탄 비산재로부터 합성한 제올라이트에 의한 중금속 이온 제거능은 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+}$ 의 순으로 감소하였다는 오(1999)의 보고와 일치하였다. 따라서 Pb^{2+} 이온의 높은 제거량은 합성 제올라이트 골조내의 제거부위에 대한 높은 선택성에 기인되며, Mn^{2+} 은 다른 이온들에 비해 낮다는 것을 보여준다.

(2) 합성 제올라이트의 입자 크기에 따른 영향

합성 제올라이트의 입자 크기에 따른 중금속 이온의 제거능을 살펴보기 위하여 입자의 크기를 35/80, 100/170 및 200/270 mesh로 달리하여 중금속 이온의 평형제거량의 실험결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 입자가 작을수록 중금속 이온의 평형제거량이 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 입자 크기가 작을수록 표면적이 증가하고 또한 제올라이트 표면에서 세공 내의 제거부위까지 확산 거리가 짧아져서 중금속 이온과의 접촉 기회가 증가하여 평형제거량이 증가하는 것으로 사료된다.

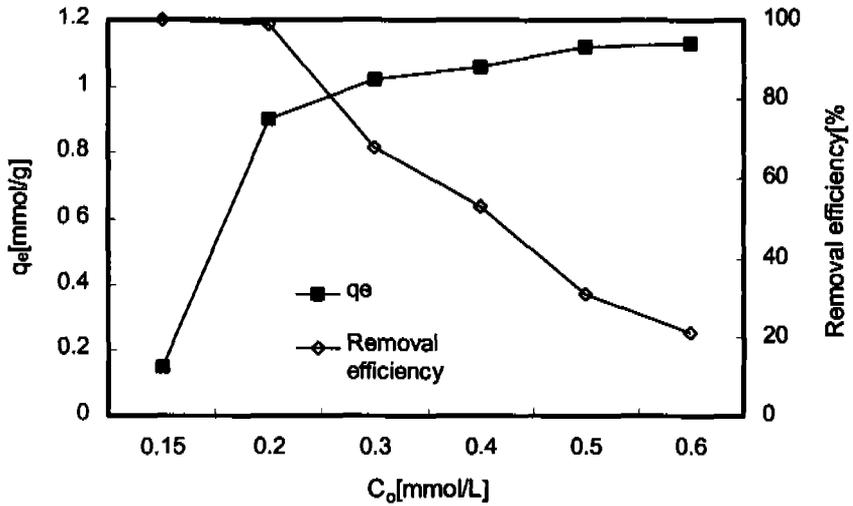


Fig. 8. Effect of initial solution concentration on the removal performance of lead ion by Na-P1(D) at nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1 g/500 mL ; particle size : 200/270 mesh).

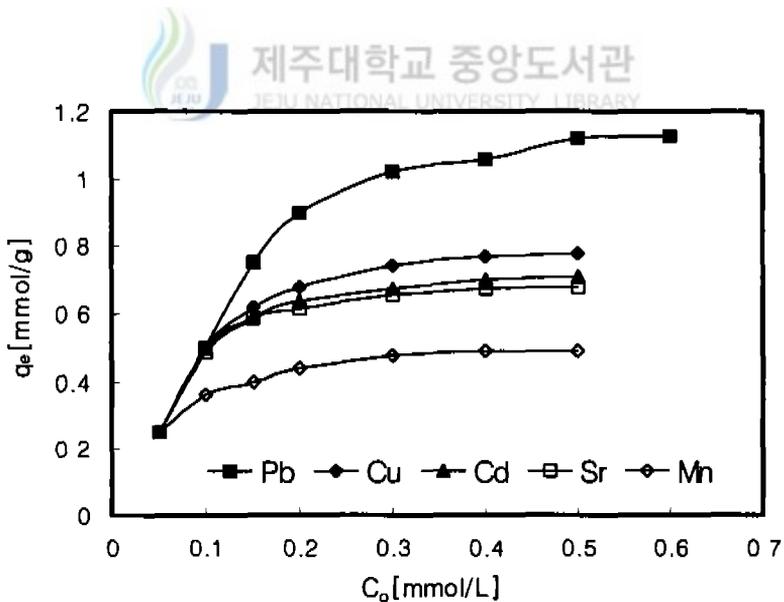


Fig. 9. Comparison of heavy metal ion uptakes with initial solution concentration by Na-P1(D) at nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1 g/500 mL ; particle size : 200/270 mesh).

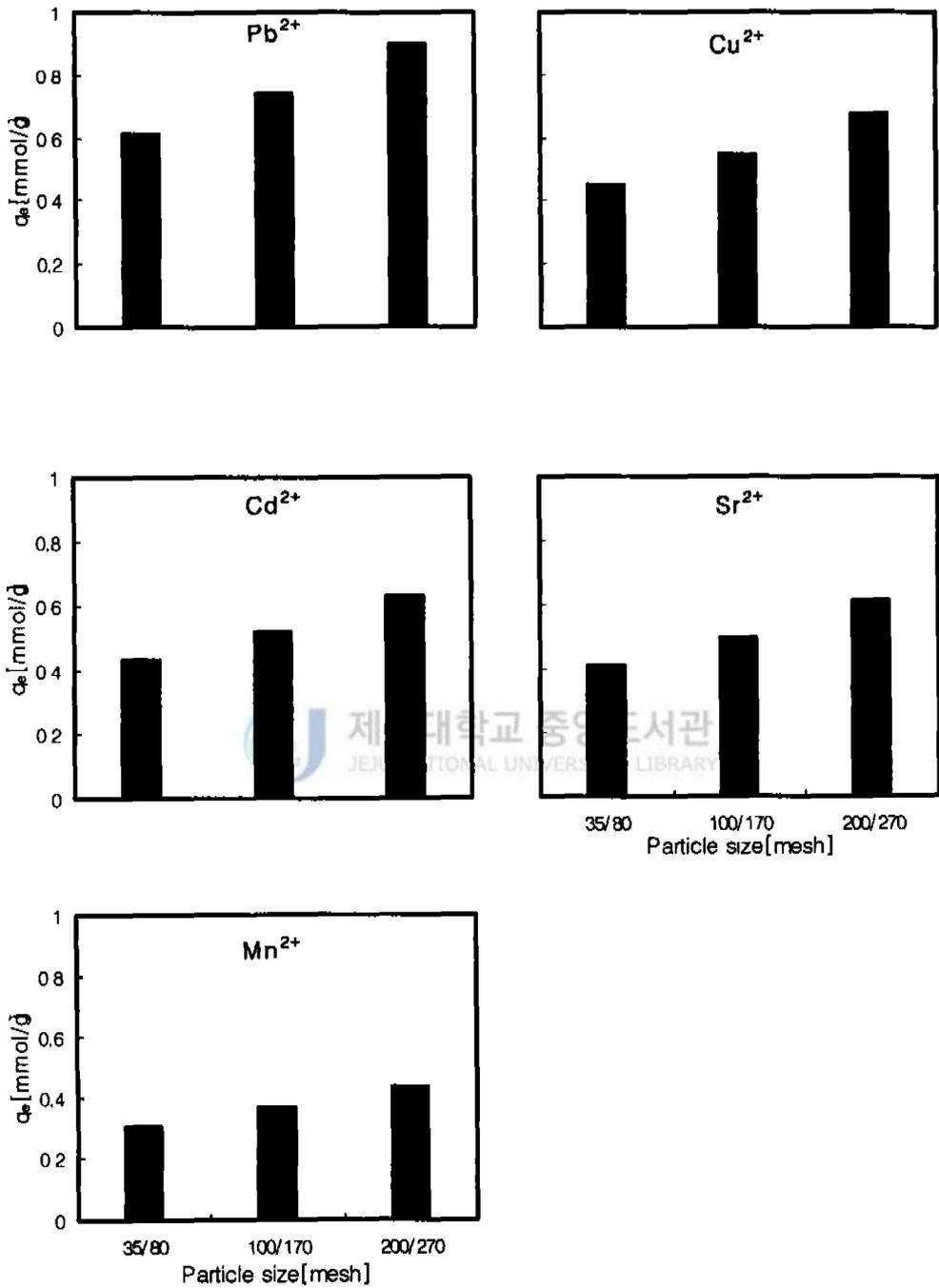


Fig. 10. Effect of particle size on the uptakes of heavy metal ions by Na-P1(D) at nonadjusted pH (C_0 : 0.2 mmol/L).

(3) 합성 제올라이트의 양에 따른 영향

합성 제올라이트의 양에 따른 중금속 제거능을 살펴보기 위하여 각 중금속 이온의 초기 농도 0.4 mmol/L에 대해 Na-P1(D)의 양을 0.05g, 0.1g 및 0.2g으로 변화시키면서 구한 각 중금속 이온의 제거량 및 제거율을 Fig. 11에 도시하였다. 이론적으로는 제올라이트의 양이 증가하더라도 평형에서는 제올라이트 g당 중금속 제거량은 일정해야 할 것으로 생각되지만, 그림에서 보면 합성 제올라이트의 양이 많아질수록 각 중금속 이온의 제거율은 높아지나 평형제거량은 감소하였는데, 이는 제올라이트의 양이 많아질수록 표면적이 증가하기 때문에 중금속 이온의 제거율은 증가하지만 단위 부피내의 제올라이트의 양이 일정량 이상으로 상대적으로 많아짐에 따라 제올라이트간의 거리가 가까워져 중금속 이온에 대해 제거 부위가 공유되거나 제거 부위사이의 상호 방해작용 그리고, 초기농도가 같아도 반응이 진행됨에 따라 반응계에 잔존하는 중금속 이온의 농도가 제올라이트의 양이 많아질수록 상대적으로 낮아지기 때문으로 사료된다. 또한 이러한 결과는 이온교환 수지를 이용하여 질산성 질소의 제거한 결과에서 이온교환 수지양이 증가할수록 단위 수지량당 질산성 질소의 제거량은 감소되었다는 채(1998)의 보고, 스코리아를 이용한 중금속 이온의 흡착 실험에서 스코리아의 양이 증가할수록 중금속 이온의 제거율은 높아지나 흡착량은 감소하였다는 조(1999)의 보고와 유사하다. 따라서 실제 합성 제올라이트를 이용하여 중금속을 제거하고자 할 경우, 용액 내 합성 제올라이트의 양을 너무 높게 하는 것은 합성 제올라이트의 효율을 떨어뜨릴 것으로 생각되며, 초기 중금속 농도의 변화에서 얻어진 결과와 본 실험의 결과로부터 용액 중에 존재하는 중금속 이온의 농도를 알 경우에는 원하는 제거시간에 적절한 합성 제올라이트의 투입량을 결정하는 것이 가능할 것으로 사료된다.

(4) pH에 따른 영향

합성 제올라이트의 중금속 이온 제거에 pH가 미치는 영향을 살펴보기 위해 0.2 mmol/L의 각 중금속 용액에 HNO₃/NaOH 용액으로 pH를 2, 3, 4, 5, 6, 및 7로 다양하게 조정하고, 200/270 mesh의 Na-P1(D) 0.1g을 가하여 중금속 이온 제거 실험을 하여 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 pH 변화에 따른 중금속 이온 제거량의 변화가 대단히 크다는 것을 알 수 있었다. 즉, pH가 감소할수록 중금속 이온의 제거량은 감소하였고, pH가 증가할수록 높은 흡착량을 나

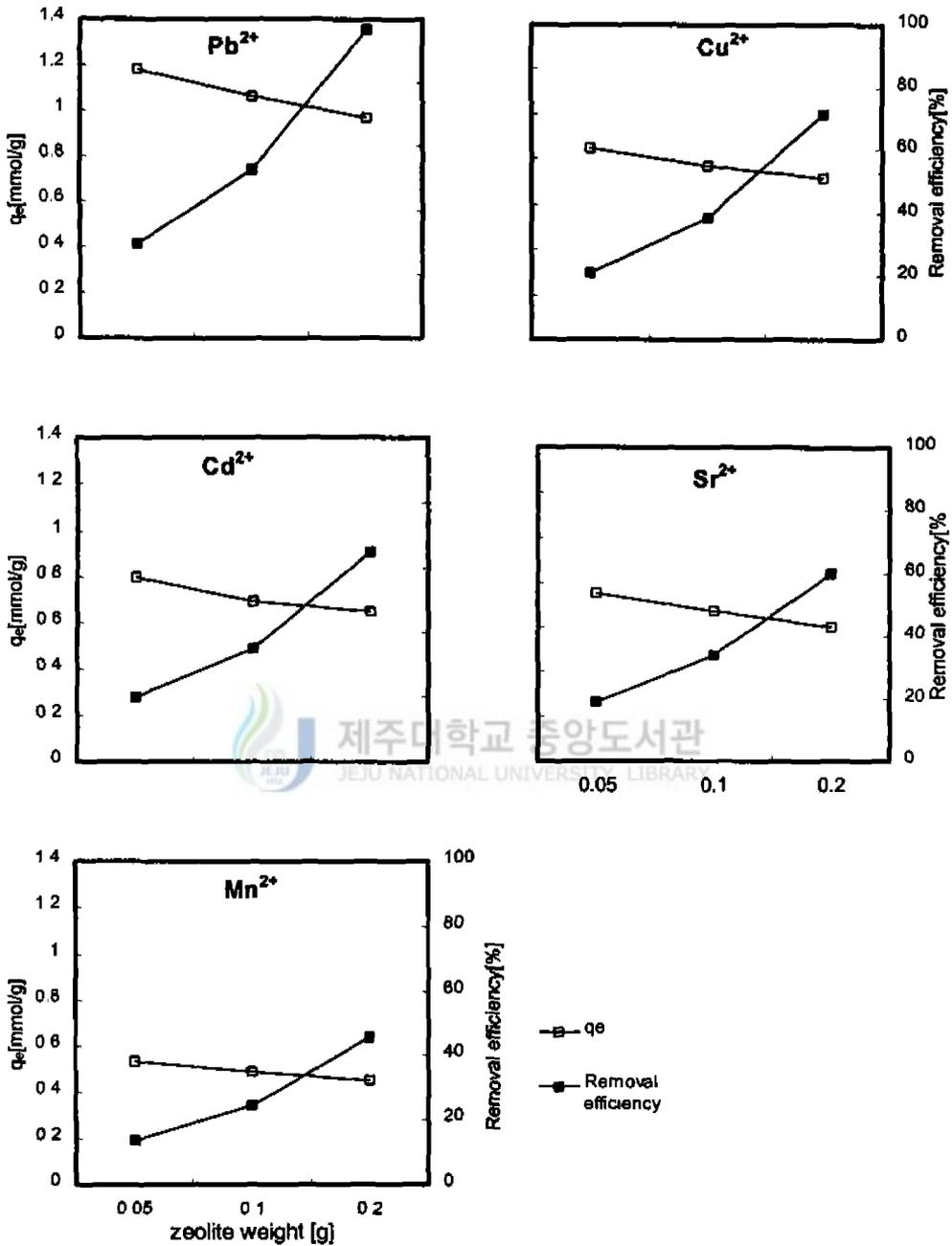


Fig. 11. Effect of zeolite weight on the uptakes of heavy metal ions by Na-P1 (D) at nonadjusted pH (particle size : 200/270 mesh ; heavy metal concentration : 0.4 mmol/L).

타내었다. 이는 낮은 pH에서는 높은 농도로 존재하는 H^+ 와 중금속이 합성 제올라이트의 제거 부위에서 경쟁에 의하여 감소되는 것으로 사료된다. 유 등(1997)에 의하면 석탄회나 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.

용액 중 중금속 이온을 제거할 때, 금속 수산화물이 형성되는 것과 중금속 이온 제거와는 엄밀히 서로 다른 메카니즘으로 분류할 수 있다. 본 실험에 사용된 중금속 이온 중 Sr^{2+} 을 제외한 나머지 중금속 이온은 pH 7 이상에서는 수용액중의 OH^- 이온과 반응하여 음이온의 수산화 착이온을 형성하거나 중금속 이온과의 곱이 각 중금속 이온 수산화물의 용해적(K_{sp})를 초과하게 되어 수산화 침전물을 형성하여 순수한 중금속 이온 제거 반응을 어렵게 한다.

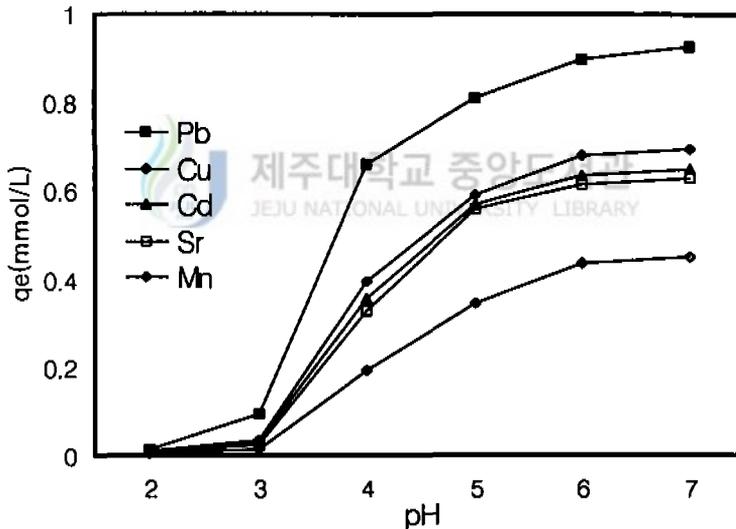


Fig. 12. Effect of pH on the uptakes of heavy metal ions by Na-P1(D) (zeolite weight : 0.1g/500mL ; C_0 : 0.2 mmol/L ; particle size : 200/270 mesh).

3) 혼합 중금속 용액에서 중금속 이온의 제거능 비교

대부분의 산업 폐수는 다양한 종류의 중금속 이온이 혼합되어 있다. 따라서 이와 같이 여러 중금속 이온이 혼합되어 있는 용액에 대한 제거 특성을 아는 것은 제올

라이트를 실제 공정에 응용하는데 있어서 매우 중요하다. 본 연구에서는 중금속 이온 농도가 각각 동일하게 0.2 mmol/L씩 되도록 만든 혼합 용액에 200/270 mesh의 Na-P1(D) 0.1g을 가하여 구한 각 중금속 이온의 제거량과 초기 농도가 0.2 mmol/L인 단일 용액에서 구한 각 중금속 이온의 평형제거량을 비교하여 Table 3에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 혼합 용액에서 중금속 이온의 평형제거량은 감소하였으며, 제거능이 매우 낮은 Mn^{2+} 은 크게 감소하였다. 혼합 용액에서 각 중금속 이온의 평형제거량은 단일 용액에서와 마찬가지로 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순이었다. Pb는 단일 용액에서 흡착량이 0.900 mmol/g인데 혼합 용액에서는 0.780 mmol/g으로 감소하였으나, 합성 제올라이트에 의해 흡착된 전체 이온의 양은 1.268 mmol/g으로 단일 용액에 비해 높아짐을 알 수 있었다. 이는 앞서의 초기 농도 변화에서 보여지는 바와 같이 혼합 용액에서 Pb^{2+} 이온의 농도는 단일 용액의 경우와 동일하지만 중금속 이온의 총부하량은 1.0 mmol/L로 5배 증가함에 따라 증가한 것으로 사료된다.

Table 3. Comparison of heavy metal ion uptakes by Na-P1(D) in the single and mixed solutions

		q_e^a (mmol/g)										
		Pb^{2+}		Cu^{2+}		Cd^{2+}		Sr^{2+}		Mn^{2+}		Sum^b
Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	Single	Mixed	
0.900	0.780	0.680	0.170	0.635	0.152	0.615	0.138	0.438	0.028			1.268

a) Obtained for the solution containing each heavy metal ion concentration of 0.2 mmol/L and 0.1g of Na-P1(D) with the size of 200/270 mesh.

b) Sum of each heavy metal uptake in mixed solution

4) 중금속 제거 파라미터의 산출

(1) 이온교환 평형관계식

합성 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거는 이온 교환에 의해 일어나고, 이는 흡착의 한가지 형태인 교환흡착으로 간주하여 일반적인 흡착등온식으로 표현할 수

있다(Bernal 과 Lopez-Real, 1993; Semmens 과 Martin, 1988). 본 실험에서 사용한 합성 제올라이트에 의한 중금속 이온의 회분식 이온교환 반응에서 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(Al-Duri, 1992).

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

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (24)$$

여기서 K는 이온교환용량을, n은 이온교환세기를 나타내며, 1/n값이 작아지면 친화도가 더 낮아진다는 것을 나타낸다.

위 식의 양변에 대수를 취하면 다음과 같이 표현된다.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (25)$$

여기서 양 대수 그래프에 q_e 를 C_e 에 대하여 도시하면 상수값 K와 n을 구할 수 있다.

Langmuir 모델식은 보통 흡착분자간에 상호작용 없이 단분자 흡착의 가정 하에서 얻어진 식으로서 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (26)$$

여기서 q_{\max} 는 이론적인 최대 이온교환량을 나타내며, b는 중금속 이온교환으로 인한 자유도의 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다.

이 식을 다시 정리하면

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (27)$$

와 같이 되므로, 여기서 $1/q_e$ 를 $1/C_e$ 에 대하여 도시하면 Langmuir 모델식의 상수값 q_{\max} 와 b 가 구해진다.

실험적으로 이온교환 평형 모델을 구하기 위하여 실험 방법에서 기술한 평형제거량의 측정 방법에 따라 20℃에서 각 중금속 이온의 농도를 0.05~0.6 mmol/L로 변화시킨 후 각 중금속 이온 용액을 pH를 4, 5 및 pH를 조정하지 않은 상태에서 중금속 이온의 종류에 따른 평형제거량을 측정하였다. Pb^{2+} 이온에 대해 합성 제올라이트의 종류에 따른 실험결과를 Freundlich식(식 25)과 Langmuir식(식 27)에 적용하여 각각 Fig. 13, 14에 나타내었고, 얻어진 각각의 상수값들을 Table 4에 표시하였다. pH를 조정하지 않은 Pb^{2+} 용액의 pH는 5.4~5.2였으나 합성 제올라이트를 넣자마자 pH는 합성 제올라이트의 종류에 따라 약간의 차이는 있지만 6.2~5.6의 범위로 크게 증가하였고, 중금속 제거 평형 후에는 6.4~5.8의 범위로 더욱 증가하였다. 이는 합성 제올라이트 골조내의 중금속 이온과 용액중의 Pb^{2+} 와의 이온 교환 이온에 의해 유래된 염기성이 높은 Na^+ 등에 의한 것으로 사료된다. 그림 및 표의 r^2 에서 보여지는 바와 같이 합성 제올라이트에 의한 Pb^{2+} 의 제거는 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 표현할 수 있으나 Freundlich식 나온 적합성을 보임을 알 수 있었다. 합성 제올라이트에 의한 중금속 이온의 이온교환용량(K) 및 최대 이온교환량(q_{\max})은 pH가 증가할수록 증가하였으며, 합성 제올라이트사이에서는 pH에 관계없이 Na-P1(A)>SOD(A)>JBW(A)>ANA(A)>CAN(A)의 순이었고, 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/100g)에 기인하는 것으로 사료된다. Pb^{2+} 용액의 pH에 따른 각 합성 제올라이트의 제거능을 살펴보면 pH를 조정하지 않은 용액이 pH4, 5 용액에 비해 이온교환용량(K)은 CAN(A)의 경우 1.20배, 1.02배, JBW(A)의 경우 1.19배, 1.03배, ANA(A)의 경우 1.15배, 1.03배, SOD(A)의 경우 1.18배, 1.04배, Na-P1(A)의 경우 1.19배,

1.06배, Na-P1(B)의 경우 1.46배, 1.28배, Na-P1(C)의 경우 1.46, 1.22배, Na-P1(D)의 경우 1.51배, 1.21배 높았으며, 최대 이온교환량(q_{max})는 CAN(A)의 경우 1.31배, 1.02배, JBW(A)의 경우 1.33배, 1.04배, ANA(A)의 경우 1.32배, 1.05배, SOD(A)의 경우 1.22배, 1.06배, Na-P1(A)의 경우 1.25배, 1.04배, Na-P1(B)의 경우 1.48배, 1.20배, Na-P1(C)의 경우 1.47, 1.18배, Na-P1(D)의 경우 1.52배, 1.26배 높았다. 합성 제올라이트의 종류에 따른 K와 q_{max} 를 pH를 조정하지 않은 용액에서 비교하여 보면 Na-P1(A)는 CAN(A), JBW(A), ANA(A), SOD(A)와 비교하여 각각 1.43배와 1.49배, 1.21배와 1.25배, 1.09배와 1.13배, 1.04배와 1.06배 높은 값을 보였으며, 지역별 스코리아에 따라 합성된 Na-P1의 K와 q_{max} 를 pH를 조정하지 않은 용액에서 비교하여 보면 Na-P1(D)는 Na-P1(A), Na-P1(B), Na-P1(C)와 비교하여 각각 1.61배와 1.58배, 1.28배와 1.33배, 1.23배와 1.27배의 높은 값을 보였다.

각 중금속 이온에 대해 Na-P1(D)의 실험 결과를 Freundlich식(식 25)과 Langmuir식(식 27)에 적용하여 Fig. 15, 16에 나타내었고, 얻어진 각각의 상수값들을 Table 5에 표시하였다. pH를 조정하지 않은 용액에서 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 의 pH는 각각 5.4~5.2, 5.3~5.1, 5.2~5.1, 5.5~5.4, 5.8~5.7 였으나, Na-P1(D)를 넣자마자 pH는 각각 6.2~5.6, 6.0~5.5, 6.0~5.5, 6.3~5.8, 6.6~6.4로 증가하였고, 중금속 제거 평형 후에는 각각 6.4~5.8, 6.2~5.6, 6.2~5.6, 6.5~6.0, 6.8~6.5로 약 0.1~0.2 정도 증가하였다. 그림 및 표의 r^2 에서 보는 바와 같이 Na-P1(D)에 의한 각 중금속 이온의 제거는 Freundlich식이 보다 나은 적합성을 보임을 알 수 있었고, Na-P1(D)에 의한 K와 q_{max} 는 pH에 따라서는 pH가 증가할수록 증가함을 알 수 있었고, 중금속 이온 사이에서는 K와 q_{max} 는 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 각 중금속 이온의 pH에 따른 제거능을 살펴보면 pH를 조정하지 않은 용액이 pH 4, 5 용액에 비해 Pb^{2+} 의 경우 각각 1.51배, 1.21배, Cu^{2+} 의 경우 1.78배, 1.21배, Cd^{2+} 의 경우 1.75배, 1.12배, Sr^{2+} 의 경우 1.80배, 1.09배, Mn^{2+} 의 경우 2.28배, 1.27배 높았으며, q_{max} 는 Pb^{2+} 의 경우 1.52배, 1.26배, Cu^{2+} 의 경우 1.77배, 1.22배, Cd^{2+} 의 경우 1.97배, 1.16배, Sr^{2+} 의 경우 1.91배, 1.08배, Mn^{2+} 의 경우 2.33배, 1.36배 높은 값을 보였다. 중금속 이온 종류에 따른 K와 q_{max} 를 pH를 조정하지 않은 용액에서 비교하여 보면, Pb^{2+} 는 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 와 비교하여 각각 1.40배와 1.42배, 1.58배와 1.56배, 1.65배와 1.71배, 2.14배와 2.27배 높은 값을 보였다.

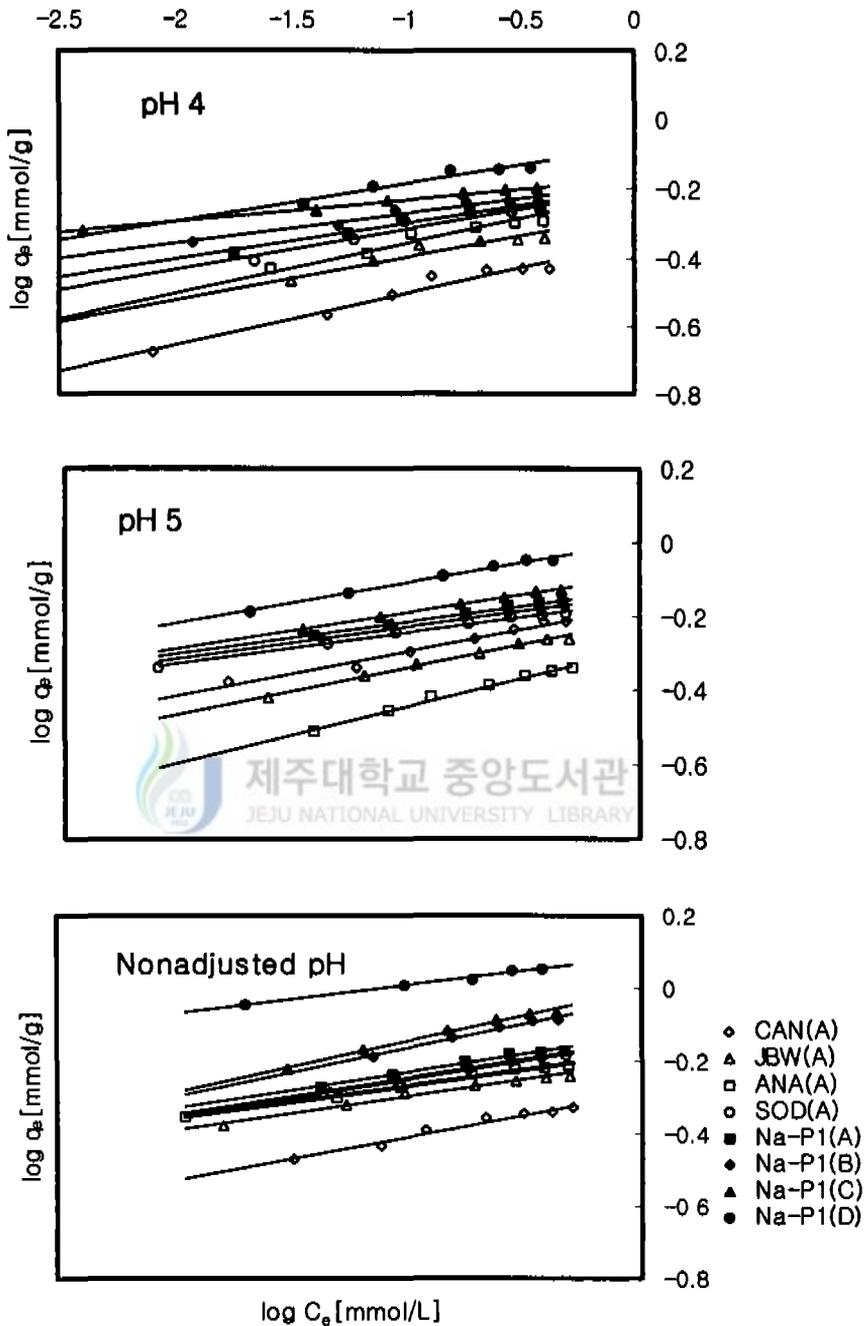


Fig. 13. Freundlich isotherms of lead ion for each of synthetic zeolites at pH 4, 5, and nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1g/500mL ; particle size : 200/270 mesh)

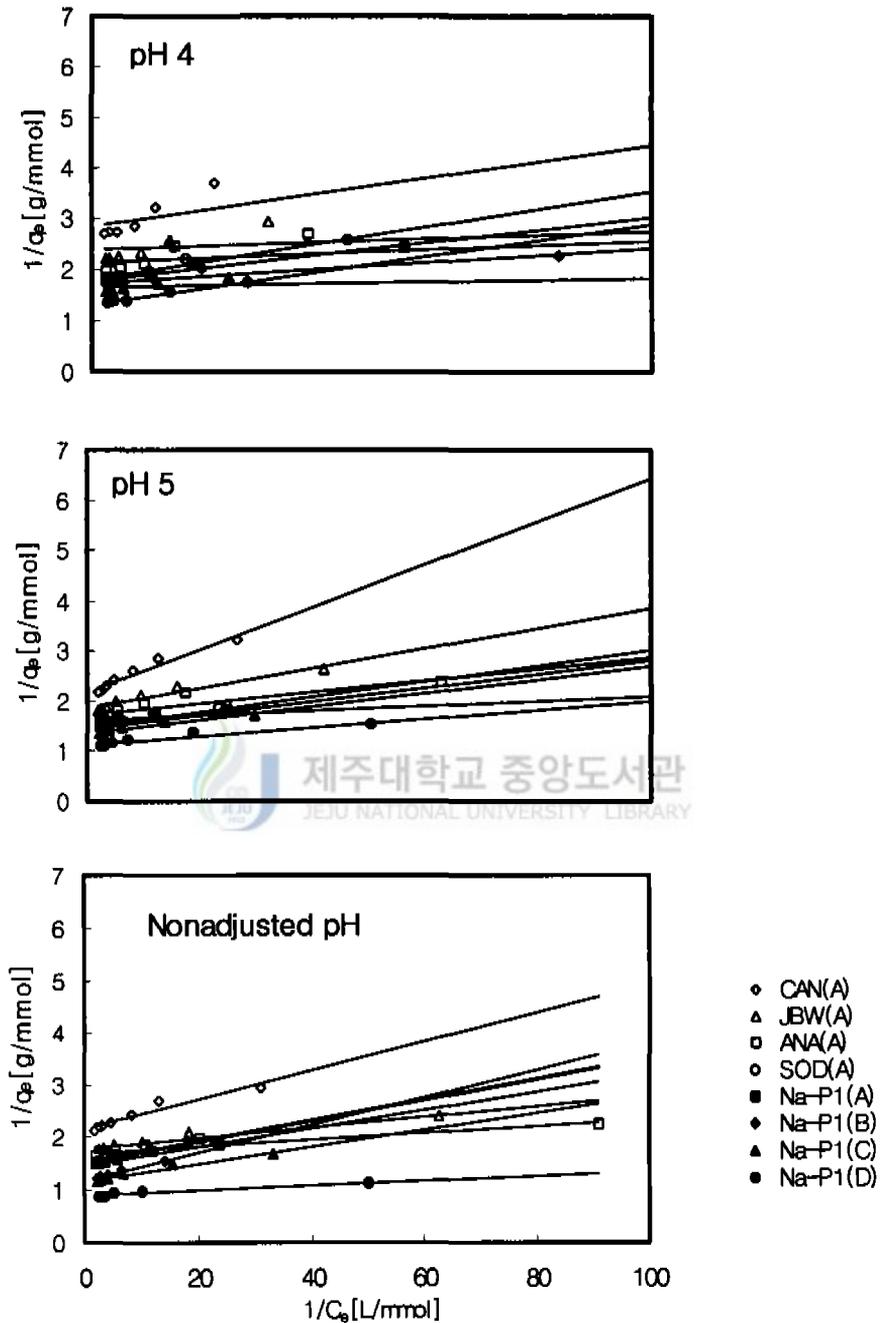


Fig. 14. Langmuir isotherms of lead ion for each of synthetic zeolites at pH 4, 5, and nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1g/500mL ; particle size 200/270 mesh)

Table 4. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the removal of lead ion by zeolite at pH 4, 5 and nonadjusted pH

Zeolite	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	K	1/n	r^2	Q_{max}	b	r^2
CAN						
pH 4	0.44	0.15	0.9613	0.36	173.27	0.9312
pH 5	0.52	0.15	0.9908	0.46	51.46	0.9472
nonadjusted pH	0.53	0.12	0.9820	0.47	77.50	0.9459
JBW						
pH 4	0.53	0.12	0.9770	0.42	637.38	0.9213
pH 5	0.61	0.13	0.9920	0.54	92.21	0.9207
nonadjusted pH	0.63	0.09	0.9766	0.56	172.29	0.9288
ANA						
pH 4	0.61	0.15	0.9772	0.47	523.44	0.9269
pH 5	0.68	0.12	0.9859	0.59	119.33	0.9159
nonadjusted pH	0.70	0.09	0.9941	0.62	260.38	0.8494
SOD						
pH 4	0.62	0.11	0.9603	0.54	132.94	0.9154
pH 5	0.70	0.09	0.9858	0.62	294.38	0.9008
nonadjusted pH	0.73	0.10	0.9913	0.66	75.98	0.9597
Na-P1(A)						
pH 4	0.64	0.11	0.9604	0.56	145.47	0.9405
pH 5	0.72	0.09	0.9897	0.67	96.87	0.9597
nonadjusted pH	0.76	0.10	0.9846	0.70	84.09	0.9551
Na-P1(B)						
pH 4	0.65	0.08	0.9695	0.56	304.76	0.9097
pH 5	0.74	0.09	0.9924	0.69	104.92	0.9397
nonadjusted pH	0.95	0.15	0.9858	0.83	57.31	0.9773
Na-P1(C)						
pH 4	0.68	0.06	0.9907	0.59	941.72	0.8987
pH 5	0.81	0.10	0.9957	0.74	100.27	0.9388
nonadjusted pH	0.99	0.14	0.9887	0.87	71.32	0.9623
Na-P1(D)						
pH 4	0.81	0.09	0.9925	0.73	122.04	0.9366
pH 5	1.01	0.11	0.9957	0.88	130.00	0.9170
nonadjusted pH	1.22	0.08	0.9919	1.11	209.37	0.9148

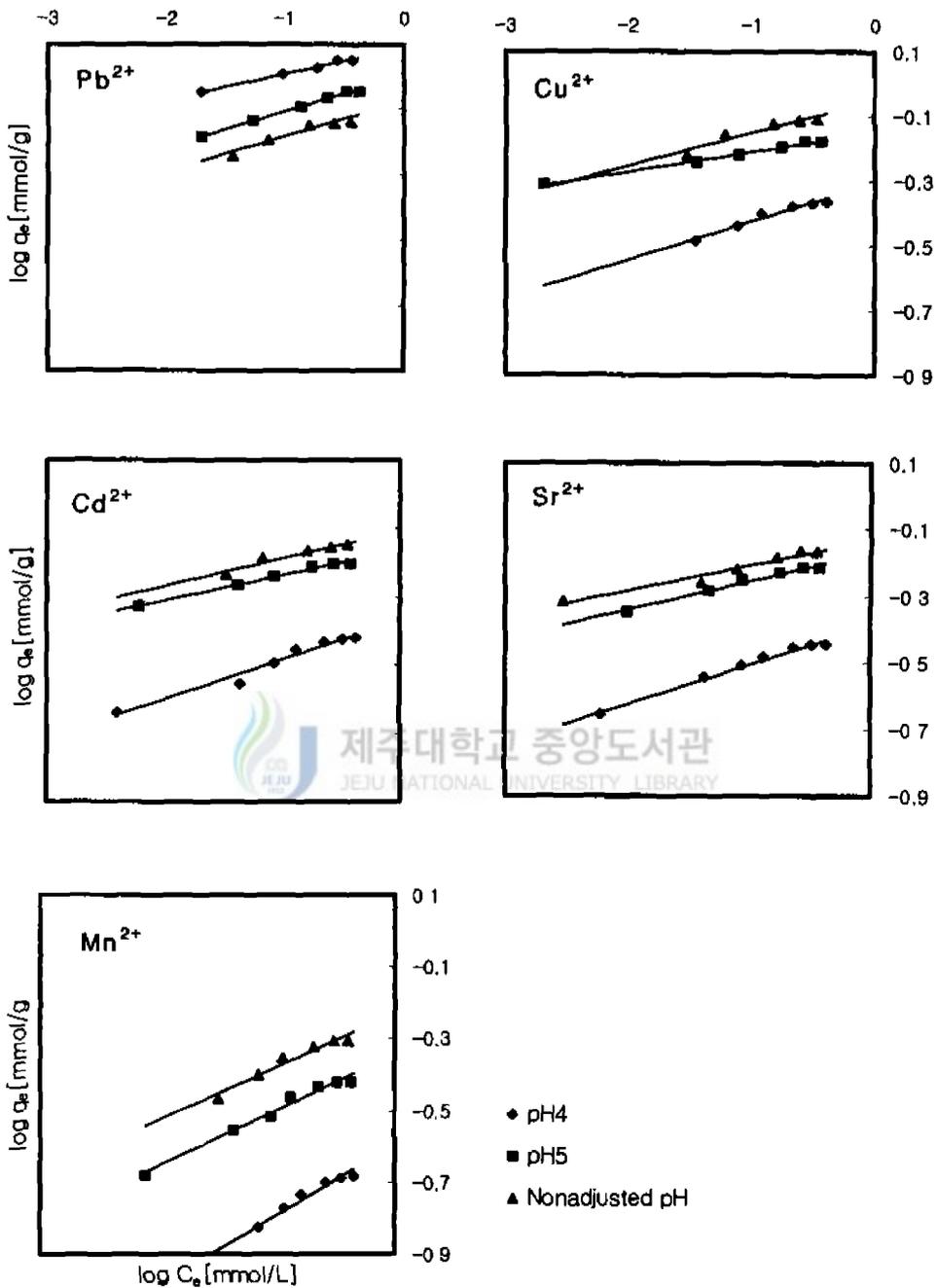


Fig. 15. Freundlich isotherms of heavy metal ions for Na-P1(D) at pH 4, 5 and nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1g/500mL ; particle size : 200/270 mesh)

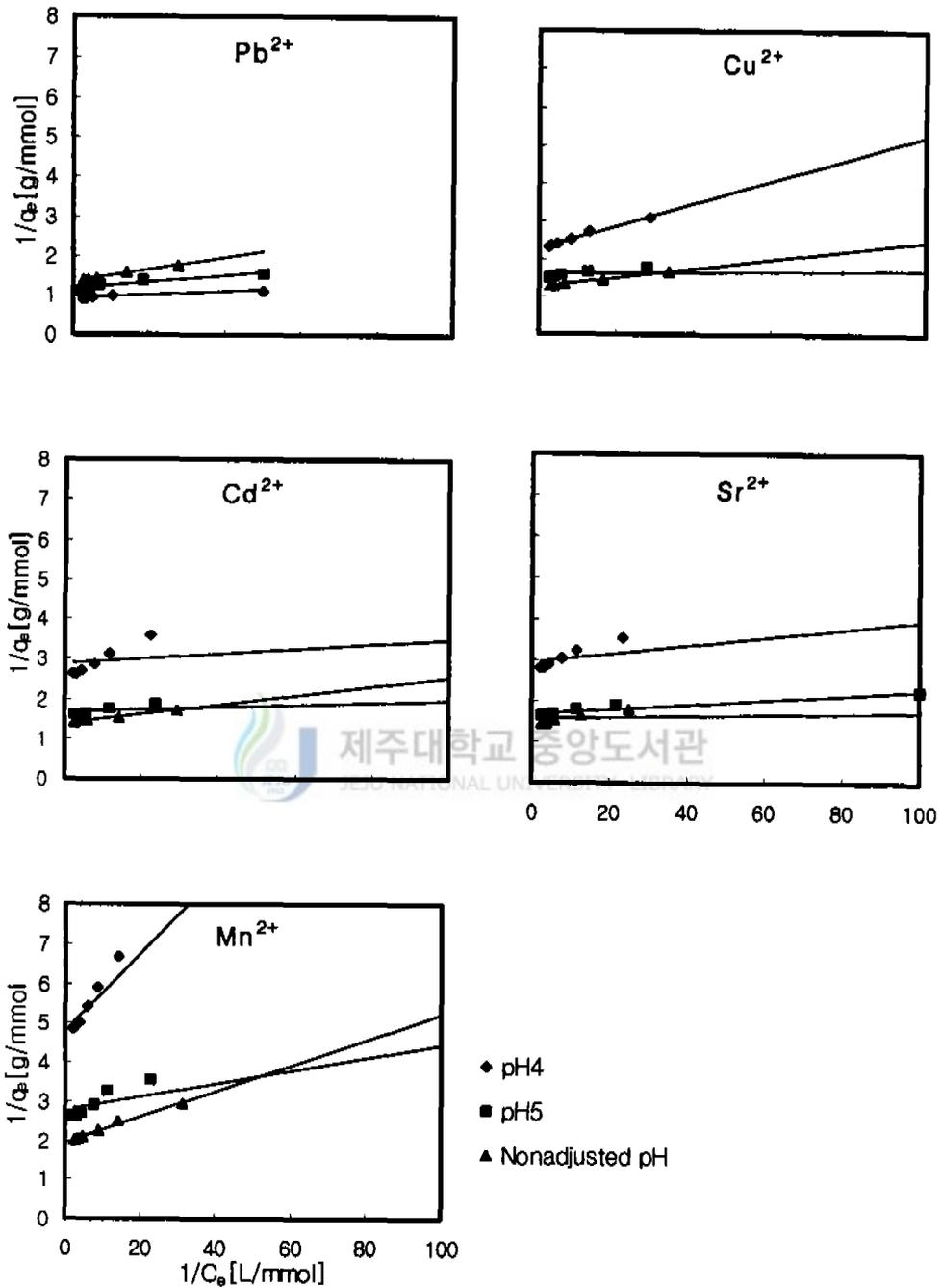


Fig. 16. Langmuir isotherms of heavy metal ions for Na-P1(D) at pH 4, 5 and nonadjusted pH (zeolite weight : 0.1g/500mL ; particle size : 200/270 mesh)

Table 5. Freundlich and Langmuir isotherm parameters for the removal of heavy metal ion by Na-P1(D)

Heavy metal ion	Freundlich parameters			Langmuir parameters		
	K	1/n	r^2	Q_{max}	b	r^2
Pb²⁺						
pH 4	0.81	0.09	0.9925	0.73	122.04	0.9366
pH 5	1.01	0.11	0.9954	0.88	130.00	0.9170
nonadjusted pH	1.22	0.08	0.9919	1.11	209.37	0.9148
Cu²⁺						
pH 4	0.49	0.12	0.9745	0.44	76.81	0.9484
pH 5	0.72	0.07	0.9895	0.64	1049.20	0.9026
nonadjusted pH	0.87	0.09	0.9912	0.78	140.62	0.9519
Cd²⁺						
pH 4	0.44	0.13	0.9879	0.36	328.59	0.9106
pH 5	0.69	0.07	0.9900	0.61	547.87	0.9050
nonadjusted pH	0.77	0.08	0.9951	0.71	143.38	0.9536
Sr²⁺						
pH 4	0.41	0.12	0.9853	0.34	290.73	0.9204
pH 5	0.68	0.09	0.9871	0.60	294.58	0.9049
nonadjusted pH	0.74	0.07	0.9907	0.65	968.75	0.867
Mn²⁺						
pH 4	0.25	0.20	0.9728	0.21	49.53	0.9558
pH 5	0.45	0.15	0.9795	0.36	168.41	0.9189
nonadjusted pH	0.57	0.13	0.9778	0.49	89.28	0.9189

(2) 이온교환속도

중금속 이온의 제거를 위한 공정의 설계를 위해서는 중금속 이온교환평형에 대한 연구와 더불어 이온교환속도도 고려되어야 하는데, 이것은 일반적으로 이온교환평형 모델식은 이온교환평형에 도달했을 때의 제거 가능한 최대 이온교환량과 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 이온교환제를 선택하고자 할 때 선택기준으로 이온교환속도를 아는 것은 매우 중요할 뿐만 아니라 이온교환속도는 이온교환제에 의한 중금속 이온의 제거 메커니즘을 밝히는데도 도움을 줄 수 있다.

Figure 17과 18은 pH를 조정하지 않은 용액에서 각 합성 제올라이트의 종류에 의한 각 Pb^{2+} 의 이온교환속도 실험결과와 Na-P1(D)에 의한 각 중금속 이온의 이온교환속도 실험결과를 각각 초기속도법(Fogler, 1992)에 의해 이온교환속도, r_{ad} (합성 제올라이트의 단위 시간 · 단위 무게당 중금속 이온의 이온교환량)를 구한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 r_{ad} 는 초기농도 C_0 에 대해 Table 6, 7과 같이 나타낼 수 있었다. Pb^{2+} 에 대한 각 합성 제올라이트의 이온교환능력을 이온교환평형 관계식과 이온교환속도를 이용하여 비교하여 보면 초기 농도 0.6 mmol/L로 10분 동안 운전할 경우 각 합성 제올라이트의 이온교환량을 Table 6의 결과식으로 계산하면 CAN(A), JBW(A), ANA(A), SOD(A), Na-P1(A), Na-P1(B), Na-P1(C), Na-P1(D)에 대해 각각 0.402, 0.420, 0.437, 0.452, 0.471, 0.620, 0.626, 0.927 mmol/g으로 Table 6의 각 합성 제올라이트에 대한 최대 이온교환용량(q_{max}) 값의 86, 75, 70, 68, 67, 75, 72, 84%으로 약 70% 이상 이온교환 됨을 알 수 있었다. 이 경우 이온교환속도는 합성 제올라이트의 종류에 따라서는 Na-P1(A)이 CAN(A), JBW(A), ANA(A), SOD(A)에 비해 각각 1.17배, 1.12배, 1.08배, 1.04배 그리고 Na-P1의 종류에 따라서는 Na-P1(D)가 Na-P1(A), Na-P1(B), Na-P1(C)와 비교하여 1.97배, 1.50배, 1.48배 빠르게 이온교환 됨을 알 수 있었다.

Na-P1(D)에 의한 각 중금속 이온의 이온교환능력을 이온교환 평형관계식과 이온교환속도를 이용하여 비교하여 보면(Table 5), 초기농도 0.5 mmol/L로 10분 동안 운전할 경우 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 의 이온교환량은 각각 0.913, 0.593, 0.568, 0.557, 0.452 mmol/g으로 q_{max} 값의 83, 76, 80, 86, 92%로 75% 이상 이온교

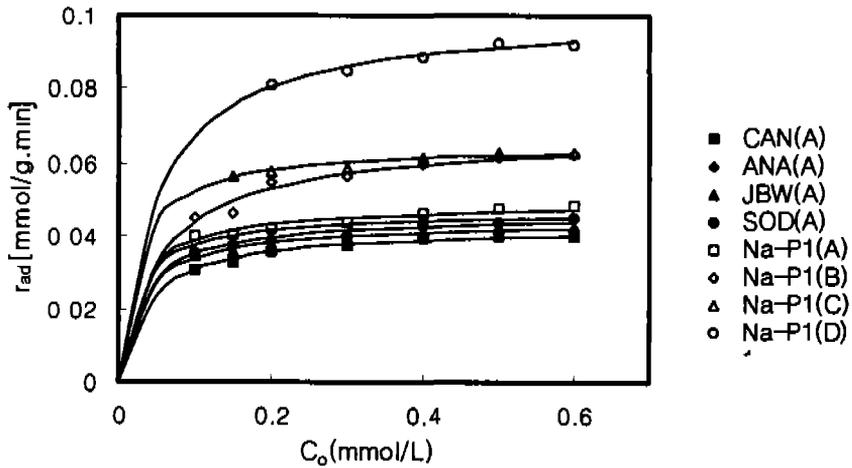


Fig. 17. Comparison of ion exchange rate of lead ion for each of synthetic zeolites at nonadjusted pH (zeolite weight : 5.0g/500mL ; zeolite size : 200/270 mesh).

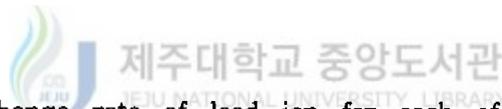


Table 6. Ion exchange rate of lead ion for each of synthetic zeolites at nonadjusted pH

Synthetic zeolite	Ion exchange rate, r_{ad} (mmol/g · min)
CAN(A)	$0.042865C_o / (0.039916 + C_o)$
JBW(A)	$0.044119C_o / (0.030521 + C_o)$
ANA(A)	$0.046087C_o / (0.032215 + C_o)$
SOD(A)	$0.044835C_o / (0.039015 + C_o)$
Na-P1(A)	$0.049159C_o / (0.026831 + C_o)$
Na-P1(B)	$0.067645C_o / (0.054373 + C_o)$
Na-P1(C)	$0.065159C_o / (0.024500 + C_o)$
Na-P1(D)	$0.100426C_o / (0.049761 + C_o)$

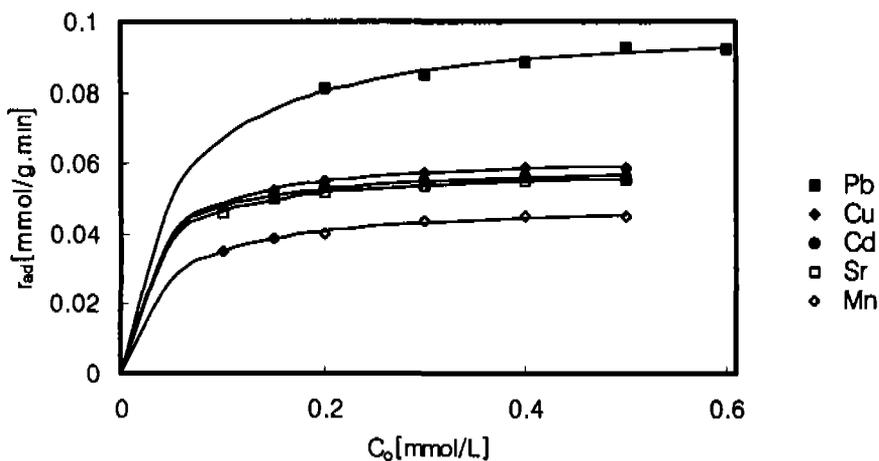


Fig. 18 Comparison of ion exchange rate of heavy metal ions for Na-P1(D) at nonadjusted pH (zeolite weight : 5.0g/500mL ; zeolite size : 200/270 mesh).



Table 7. Ion exchange rate of heavy metal ions for Na-P1(D) at nonadjusted pH

Heavy metal ion	Ion exchange rate, r_{ad} (mmol/g · min)
Pb^{2+}	$0.100426C_0/(0.049761+C_0)$
Cu^{2+}	$0.062657C_0/(0.028484+C_0)$
Cd^{2+}	$0.059709C_0/(0.025466+C_0)$
Sr^{2+}	$0.058644C_0/(0.026941+C_0)$
Mn^{2+}	$0.048878C_0/(0.040437+C_0)$

환되며, Mn^{2+} 의 경우는 90% 이상으로 q_{max} 와 거의 비슷한 값을 보임을 알 수 있었고, 이 경우 각 중금속 이온의 교환속도를 비교하여 보면, Pb^{2+} 는 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} 에 비해 각각 1.54배, 1.61배, 1.64배, 2.02배 빠르게 이온교환됨을 알 수 있었다.

(3) 유효확산계수

합성 제올라이트 입자 내에는 micropore(작은 세공)에서 macropore(큰 세공)에 이르기까지 여러 가지 세공이 있다. 이들의 물리적, 화학적 성질은 입자내 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. 일반적으로 Boyd 등(1947b)에 의한 회분식 반응기 해석방법인 확산저항이론을 적용하여 용액 중에 들어 있는 중금속 이온이 합성 제올라이트 입자내로의 확산과정을 고찰해 보면 이온교환과정은 액측 경막확산과 입자내 세공확산 및 이온교환 반응 등 3단계로 생각할 수 있다. 여기서 이온교환반응이 매우 빠르게 일어난다고 가정하면 세공확산 저항과 액측 경막확산저항이 총괄 속도를 지배하게 된다고 할 수 있다.

Boyd 등(1947b), Helfferich(1962) 그리고 Weber(1972)는 일반적으로 물질전달 저항이 무시할 정도로 교반을 해 줄 경우에는 액측 경막저항이 무시되고 세공확산이 율속단계가 된다고 하였으며, Boyd 등(1947a)은 초기단계 즉, $f(t) \leq 0.05$ 일 때는 $F(t)$ 를 식(18)과 같은 근사식으로 나타낼 수 있다고 하였다.

$$F(t) = \frac{L}{R} \sqrt{\frac{D_L t}{\pi}} = k(t)^{1/2} \quad (28)$$

따라서 이온교환 전후의 액농도의 변화가 적은 조건에서 회분식 실험 결과로 $F(t)$ 를 $t^{1/2}$ 에 대해 도시하여 얻어지는 직선의 기울기로부터 식(28)에 의해 입자내 확산계수를 구할 수 있다.

그러나 평형도달율이 커지면 Vermeulin(1953)은 Boyd의 식으로는 오차가 커지므

로 식(29)와 같은 근사적으로 D_L 를 계산하는 것이 바람직하다고 추천하였다.

$$F(t) = \sqrt{1 - \exp(-\pi^2 D_L t / R^2)} \quad (29)$$

이를 선형화 하면 다음과 같이 표시된다.

$$\ln[(1 - q_t/q_e)^2] = -(\pi^2 D_L / R^2)t \quad (30)$$

여기서 R은 합성 제올라이트의 입자반경을 나타낸다.

Figure 3에서 보여지는 바와 같이 합성 제올라이트에 의한 중금속 이온의 제거가 비교적 빠른 시기에 일어나므로 식(28)의 Boyd 식 대신 식(30)에 적용하여 검토하였다. pH를 조정하지 않은 중금속 이온의 초기농도 0.5 mmol/L에 대한 각 합성 제올라이트의 실험 결과를 Fig. 19에 도시하였고, 이 그림의 기울기로부터 계산된 유효 확산계수 D_L 를 Table 8에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 R^2 의 값은 대부분 0.9이상으로 비교적 식(30)에 잘 적용됨을 알 수 있었고, 합성 제올라이트에 의한 D_L 은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 에 대하여 각각 $3.22 \sim 6.92 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $3.89 \sim 10.40 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $4.31 \sim 8.34 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $1.22 \sim 9.92 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $1.53 \sim 9.47 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 범위를 보였는데, 이는 순수한 제올라이트 4A에 대한 중금속 이온의 D_L 의 값 약 $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (이, 1990), 석탄 비산재로부터 합성된 제올라이트A의 중금속 이온의 D_L 의 값 약 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (오, 1999) 보다 각각 10^3 배, 10 배 높은 값을 보였다.

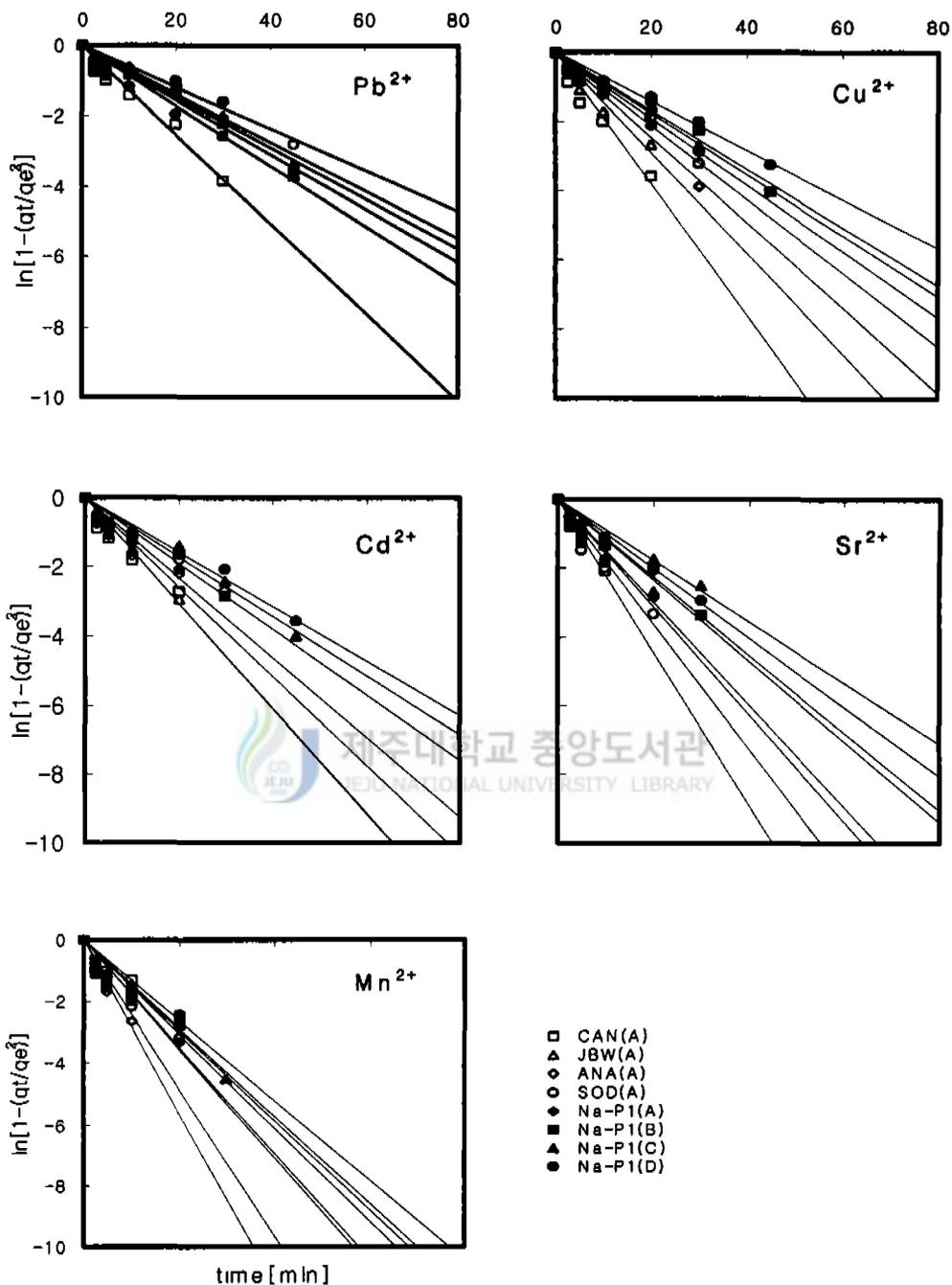


Fig. 19. Relationships of $\ln\{1-(q_t/q_e)^2\}$ and t for the removal of heavy metal ions by synthetic zeolite (zeolite weight : 5.0g/500mL ; heavy metal concentration : 0.5 mmol/L ; particle size : 200/270 mesh).

Table 8. Effective diffusion coefficients of heavy metal ions for synthetic zeolite at nonadjusted pH

Heavy metal ion	Synthetic Zeolite	R ²	Slope	D _L (cm ² /sec) ^{a)}
Pb ²⁺	CAN(A)	0.953	-0.1264	6.92 × 10 ⁻¹⁰
	JBW(A)	0.9678	-0.0722	3.95 × 10 ⁻¹⁰
	ANA(A)	0.9671	-0.0722	3.95 × 10 ⁻¹⁰
	SOD(A)	0.9612	-0.0589	3.22 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(A)	0.9266	-0.0684	3.74 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(B)	0.9675	-0.0771	4.22 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(C)	0.9689	-0.0723	3.96 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(D)	0.9328	-0.0855	4.68 × 10 ⁻¹⁰
Cu ²⁺	CAN(A)	0.9377	-0.1898	10.40 × 10 ⁻¹⁰
	JBW(A)	0.9703	-0.0123	7.94 × 10 ⁻¹⁰
	ANA(A)	0.9269	-0.1451	6.73 × 10 ⁻¹⁰
	SOD(A)	0.9491	-0.1061	5.81 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(A)	0.9388	-0.0957	5.24 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(B)	0.964	-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
Cd ²⁺	CAN(A)	0.8482	-0.1524	8.34 × 10 ⁻¹⁰
	JBW(A)	0.8503	-0.1289	8.32 × 10 ⁻¹⁰
	ANA(A)	0.9649	-0.1520	7.06 × 10 ⁻¹⁰
	SOD(A)	0.9104	-0.0949	5.19 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(A)	0.8304	-0.1156	6.33 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(B)	0.9155	-0.0949	5.19 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(C)	0.9589	-0.0857	4.69 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(D)	0.9609	-0.0788	4.31 × 10 ⁻¹⁰

Heavy metal ion	Synthetic zeolite	R ²	Slope	D _L (cm ² /sec)
Sr ²⁺	CAN(A)	0.9541	-0.2223	1.22 × 10 ⁻¹⁰
	JBW(A)	0.8105	-0.1176	8.16 × 10 ⁻¹⁰
	ANA(A)	0.9011	-0.1491	6.44 × 10 ⁻¹⁰
	SOD(A)	0.9146	-0.1813	9.92 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(A)	0.8935	-0.1564	8.56 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(B)	0.9321	-0.1131	6.19 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(C)	0.9233	-0.0891	4.88 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(D)	0.9776	-0.1008	5.52 × 10 ⁻¹⁰
Mn ²⁺	CAN(A)	0.9258	-0.1304	7.14 × 10 ⁻¹⁰
	JBW(A)	0.9654	-0.2802	9.47 × 10 ⁻¹⁰
	ANA(A)	0.7919	-0.1731	1.53 × 10 ⁻¹⁰
	SOD(A)	0.8919	-0.2409	1.32 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(A)	0.9419	-0.1766	9.67 × 10 ⁻⁹
	Na-P1(B)	0.8866	-0.1527	8.36 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(C)	0.9613	-0.1427	7.81 × 10 ⁻¹⁰
	Na-P1(D)	0.8903	-0.1466	8.02 × 10 ⁻¹⁰

a) Obtained for the solution containing heavy metal concentration of 0.5 mmol/L and 0.1g of synthetic zeolite with the particle size of 200/270 mesh

4. 연속식 실험결과

1) 중금속 이온의 종류에 따른 제거능 비교

회분식 실험에서 사용된 합성 제올라이트 중 중금속 제거능이 가장 우수한 Na-P1(D)를 칼럼에 2.5cm로 충전 시키고, 온도 20℃에서 유입 유속을 0.6 L/h로 일정하게 하고 각 중금속 이온의 농도를 0.1 mmol/L로 일정하게 하여 칼럼 유출수의 농도를 원수의 농도로 나눈 값(C/C_0)을 처리된 수용액의 부피에 해당하는 bed volume(BV)으로 나타낸 파과곡선(breakthrough curve)을 Fig. 20에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 중금속 이온의 제거능은 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 감소됨을 알 수 있었으며, 이 결과는 회분식 실험에서 중금속 이온 사이의 제거능과 같은 경향이였다. 그림에서 나타난 파과곡선에서 제거율이 90%인 점(Mantell, 1951; Sleijko, 1985; Weber, 1972; 임평, 1990)을 중금속 이온의 파과점으로 할 때 파과용량(breakthrough capacity)을 구하면, 본 실험조건에서 파과점은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 에 대해 각각 6250 BV(6900 mL), 4076 BV(4500 mL), 3804 BV(4200 mL), 3533 BV(3900 mL), 2989 BV(3300 mL)에서, Bed의 완전한 포화는 각각 17663 BV(19500 mL), 13043 BV(14400 mL), 11413 BV(12600 mL), 9239 BV(10200 mL), 7880 BV(8900 mL)에서 나타났다. 그리고 파과점에서 제거용량(충진된 칼럼의 단위무게당 제거된 중금속 이온의 농도)은 0.687, 0.448, 0.390, 0.357, 그리고 0.299 mmol/g 으로 나타났다. Pb^{2+} 의 제거용량은 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 에 비해 각각 1.53배, 1.76배, 1.92배, 2.30배 높음을 알 수 있었다. Bed가 완전히 포화되었을 때 중금속 이온의 제거용량은 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 에 대해 0.996, 0.691, 0.638, 0.576, 0.439 mmol/g으로 회분식 실험에서 검토한 각 이온의 최대 이온교환량(q_{max}) 1.110, 0.780, 0.710, 0.650, 0.49 mmol/g의 약 90% 정도 보임을 알 수 있었다. Cu^{2+} 의 경우 본 실험과 유사한 조건으로 수행된 폐 사과 껍질(이, 1996)과 비교해서 약 4배의 높은 처리효율을 나타내었다.

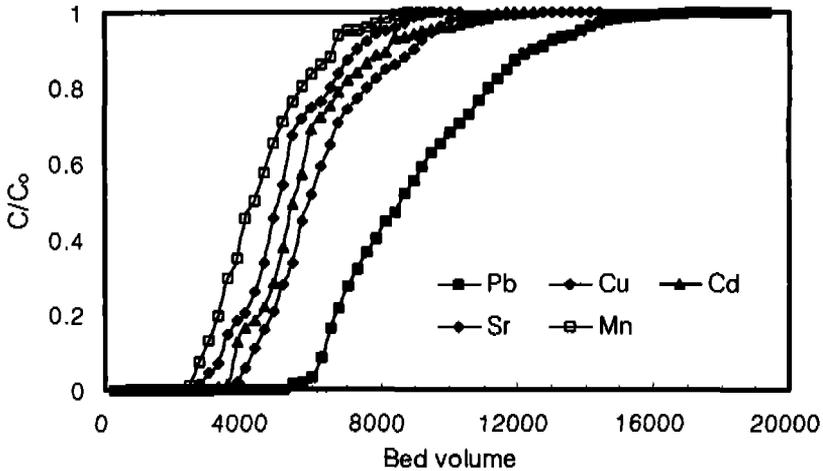


Fig. 20. Comparison of heavy metal ion removal by Na-P1(D) in continuous fixed bed column (temp. : 20°C ; flowrate : 0.6 L/hr ; bed length : 2.5 cm ; initial concentration : 0.1 mmol/L; particle size : 200/270 mesh).

2) 중금속 제거에 미치는 영향인자

(1) 중금속 이온 농도의 영향

중금속 이온 제거에 미치는 중금속 이온의 농도의 영향을 살펴보기 위하여 온도 20°C에서 200/270 mesh의 Na-P1(D)를 2.5 cm의 층 높이로 충전시키고 유입유속을 0.6 L/hr로 일정하게 하고, Pb^{2+} 의 농도를 0.05, 0.1, 0.2 mmol/L로 변화시킴에 따라 얻어진 파과곡선을 Fig. 21에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 Pb^{2+} 의 농도가 증가함에 따라 제거율이 90%인 점을 파과점으로 할 때 이는 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 즉, 파과점은 0.05, 0.1, 0.2 mmol/L에서 각각 14130 BV(15600 mL), 6250 BV(6900 mL), 2717 BV(3000 mL)에서 나타났으며, Bed는 각각 25000 BV(27600 mL), 17663 BV(19500 mL), 11141 BV(12300 mL)에서 완전히 포화되었다. 파과점에서 위의 각 농도에 대한 제거용량은 각각 0.764, 0.687, 0.536 mmol/g으로 농도가 증가함에 따라 감소하였는데, 이러한 결과는 폐 사과 껍질을 이용한 중금속 이온의 제거(이, 1996)에서 농도를 증가시킴에 따라 파과점에서 제거용량이 감소하였다는 결과와 일치하고 있

다. 또한 Bed가 완전포화되었을 때 제거용량은 각각 0.937, 0.996, 1.047 mmol/g으로 회분식 실험에서 농도가 증가함에 따라 중금속 이온의 평형제거량은 증가하였다는 결과와 일치하였다.

(2) 층 높이의 영향

합성 제올라이트 층 높이(양)의 영향을 살펴보기 위하여 온도 20℃, 유속을 0.6 L/hr, Pb^{2+} 의 농도를 0.1 mmol/L로 일정하게 하고, 200/270 mesh의 Na-P1(D)의 층 높이를 1.25, 2.5, 5.0 cm로 변화시켜 얻어진 파과곡선을 Fig. 22에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 층 높이가 증가함에 따라 중금속 이온의 제거능이 증가함을 확인할 수 있었다. 제거율이 90%인 파과점은 1.25, 2.5, 5 cm에 대해 각각 5978 BV(3300 mL), 6250 BV(6900 mL), 6522 BV(14400 mL)에서 나타났으며, 또한 Bed는 각각 22283 BV(12300mL), 17663 BV(19500 mL), 11142 BV(24600 mL)에서 완전히 포화되었다. 파과점에서 Pb^{2+} 제거용량은 각각 0.593, 0.687, 0.704 mmol/g이고, Bed가 완전히 포화되었을 때 제거용량은 각각 1.049, 0.996, 0.821 mmol/g으로 층 높이가 증가함에 따라 파과점에서의 제거용량은 증가하였으나 bed가 완전히 포화되었을 때 제거용량은 회분식 실험결과와 마찬가지로 합성 제올라이트의 양(층 높이)가 증가함에 따라 감소하였다.

파과곡선으로부터 적분에 의해 파과점까지 제거된 중금속 이온의 총량(제거용량)을 구할 수 있으며, 합성 제올라이트의 중금속 제거용량은 전체 파과곡선의 적분에 의해 구해진다. 이 두 양의 비는 파과점에서 이용된 합성 제올라이트의 제거용량의 분율이며, 1.0에서 이 비를 뺀 것이 사용되지 않은 분율이 된다. Figure 23은 층 높이의 변화에 따른 실험 결과로부터 얻어진 파과곡선에서 미사용 층 분율의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 층길이가 1.25 cm인 제올라이트 층의 경우 파과점에서 층의 56.5%가 이용되므로 이용되지 않은 컬럼층의 길이는 $1.25 \text{ cm} \times (1 - 0.565) = 0.544 \text{ cm}$ 이다. 이렇게 계산되어진 미사용 층의 분율은 1.25 cm, 2.5 cm, 5 cm일 때 각각 43.5%, 31.0%, 17.9%로 층의 길이가 증가할수록 감소함을 알 수 있었다.

(3) pH의 영향

유입 원수의 pH 변화에 따른 영향을 살펴보기 위해 유속을 0.6 L/hr, 온도를 20℃, 200/270 mesh의 Na-P1(D)의 층 높이를 2.5 cm, Pb^{2+} 농도를 0.1 mmol/L로 일

정하게 하고, pH를 3, 4, 5.3으로 변화시켜 각 pH에서 얻어진 파과곡선을 Fig. 24에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 pH가 증가함에 따라 Pb^{2+} 의 제거능은 증가함을 알 수 있었다.

그림에서 나타난 파과곡선에서 제거율이 90%인 점을 중금속 이온의 파과점으로 하여 pH에 따른 파과점을 살펴보면, 이는 pH 3, 4, 5.3에서 각각 815 BV(900mL), 3261 BV(6900 mL)에서 나타났으며, 파과점에서 제거용량은 각각 0.059, 0.328, 0.687 mmol/g으로 산출되었다. pH 5.3에서 제거용량은 pH 3, 4에 비해 11.6배, 2.09배 높았으며, pH 3에서는 매우 낮은 제거용량을 보였다. 이는 원수 중에 고농도로 존재하는 H^+ 이 합성 제올라이트의 제거 부위에서 경쟁적으로 반응하기 때문이다. 이 결과는 회분식 실험에서도 pH가 증가함에 따라 중금속 이온의 제거능이 증가한다는 결과와 일치하였다.

(4) 유속의 영향

원수의 유입 유속의 변화에 따른 영향을 살펴보기 위하여 온도 20℃, 200/270 mesh의 Na-P1(D)의 층 높이 2.5 cm, Pb^{2+} 농도를 0.1 mmol/L로 일정하게 하고, 유속을 0.3, 0.6, 0.9 L/hr로 변화시켜 각 유속에서 얻어진 파과곡선을 Fig. 25에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 유속이 증가할수록 파과에 일찍 도달했으며, 제거율이 90%인 점에서 파과점은 0.3, 0.6, 0.9 L/hr에서 각각 7201 BV(7950 mL), 6250 BV(6900 mL), 4076 BV(4500 mL)에서 나타났으며, Bed의 완전포화는 각각 17255 BV(19050 mL), 17663 BV(19500 mL), 16712 BV(18450 mL)에서 나타났다. 또한 파과점에서의 제거용량은 각각 0.784, 0.678, 0.490 mmol/g으로 유속이 빠를수록 제거용량이 감소하였다. 그러나 Bed의 완전포화시의 제거용량은 각각 1.020, 0.996, 0.976 mmol/g으로 거의 비슷하였는데, 이는 유속이 변해도 물질수지가 같아지기 때문이다. 그러나 유속이 느릴수록 파과곡선은 밑으로 깔리면서 기울기가 급격하게 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 그 원인은 유속이 느릴수록 유입수와 Na-P1(D)와의 접촉시간이 길어지기 때문인 것으로 사료된다.

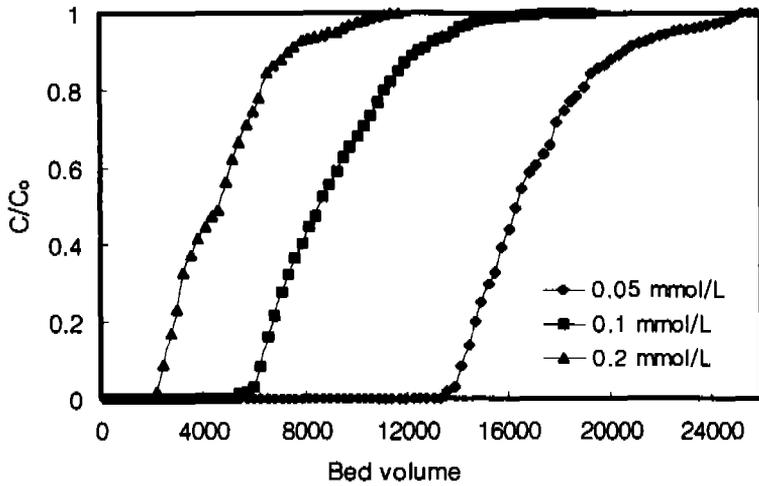


Fig. 21. Effect of initial solution concentration on the removal of lead ion by Na-P1(D) in the continuous fixed bed column (temp. : 20°C ; flowrate : 0.6 L/hr ; bed length : 2.5 cm ; pH : 5.3~5.2 ; particle size : 200/270 mesh).

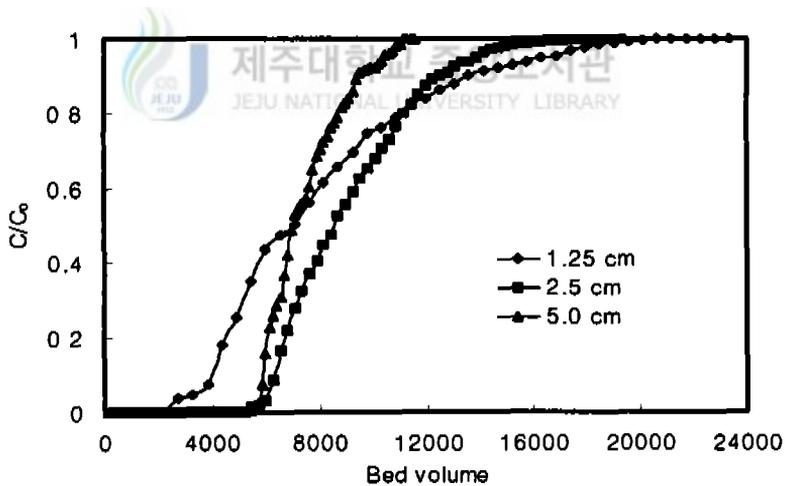


Fig. 22. Effect of bed length on the removal of lead by Na-P1(D) in continuous fixed bed column (temp. : 20°C ; flowrate : 0.6 L/hr ; initial concentration : 0.1 mmol/L ; pH : 5.3 ; particle size : 200/270 mesh).

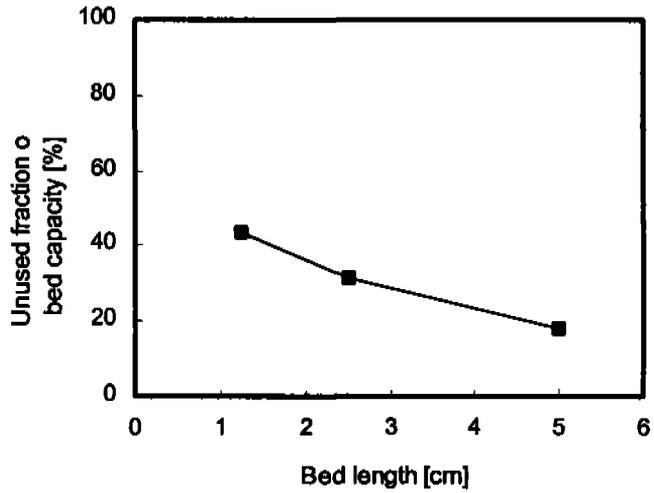


Fig. 23. Unused fraction of bed length with bed length.

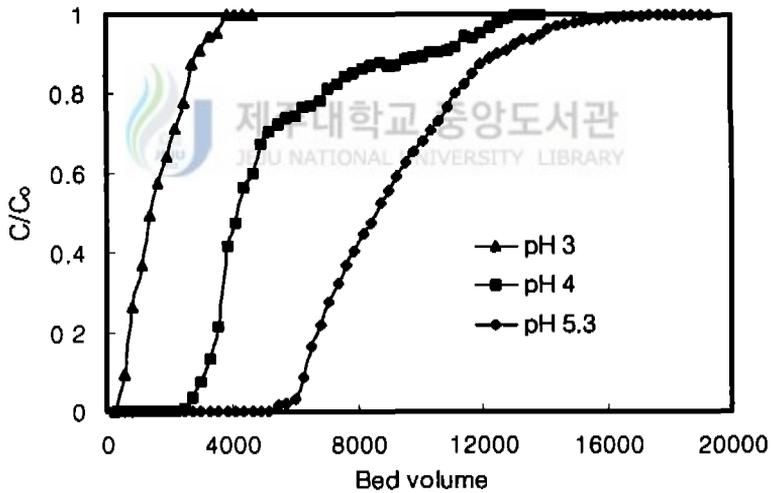


Fig. 24. Effect of initial solution pH on the removal of lead in of lead ion by Na-P1(D) in continuous fixed bed column (temp. : 20°C ; flowrate : 0.6 L/hr ; initial concentration : 0.1 mmol/L ; bed length : 2.5 cm ; particle size : 200/270mesh).

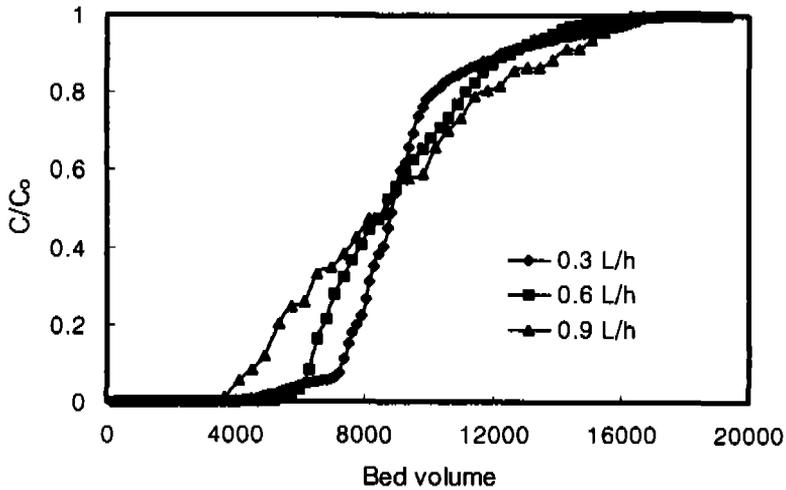


Fig. 25. Effect of feed flow rate on the removal of lead ion by Na-P1(D) in continuous fixed bed column (temp. : 20°C ; initial concentration : 0.1 mmol/L ; bed length : 2.5 cm ; pH : 5.3 ; particle size : 200/270mesh).

3) 혼합 중금속 용액에서 제거능 비교

각 중금속 이온의 농도를 0.1 mmol/L로 혼합하여 온도를 20°C, 유속을 0.6 L/hr로 하고, 200/270 mesh Na-P1(D) 층 높이를 2.5 cm로 하여 얻어진 파과곡선을 Fig. 26에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 혼합중금속 용액에서 중금속 이온의 제거능은 단일 용액과 마찬가지로 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 제거율이 90%인 점을 파과점으로 하여 구하면, 이는 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 에 대해 각각 1902 BV(2100 mL), 543 BV(600 mL), 435 BV(480 mL), 380 BV(420 mL), 109 BV(120 mL)에서 나타났으며, Bed의 완전포화는 각각 12772 BV(14100 mL), 3804 BV(4200 mL), 2446 BV(2700 mL), 2174 BV(2400 mL), 985 BV(1087 mL)에서 나타났다. 파과점에서 각 중금속 이온의 제거용량은 0.204, 0.059, 0.046, 0.039, 0.010 mmol/g으로 단일 용액에서의 제거용량과 비교해서 각각 29.7, 13.2, 11.8, 10.9, 3.3%를 보였다. 또한 Bed가 완전히 포화되었을 때 각 중금속 이온의 제거용량은 각각 0.678, 0.160, 0.110, 0.089, 0.037 mmol/g

으로 단일 용액에서의 완전히 포화되었을 때 제거용량에 비해 각각 68.1, 23.2, 17.2, 15.5, 8.4%를 보여, 회분식 실험에서와 마찬가지로 중금속 이온의 선택성이 낮은 Mn^{2+} 은 크게 제거용량이 감소됨을 알 수 있었다. 혼합 중금속 용액에서 Pb^{2+} 가 다른 이온들에 비해 완만한 파곡곡선을 보이는데, 이는 다른 중금속 이온과의 경쟁 및 합성 제올라이트 중에 이미 제거된 다른 중금속 이온과의 교환반응 때문인 것으로 사료된다.

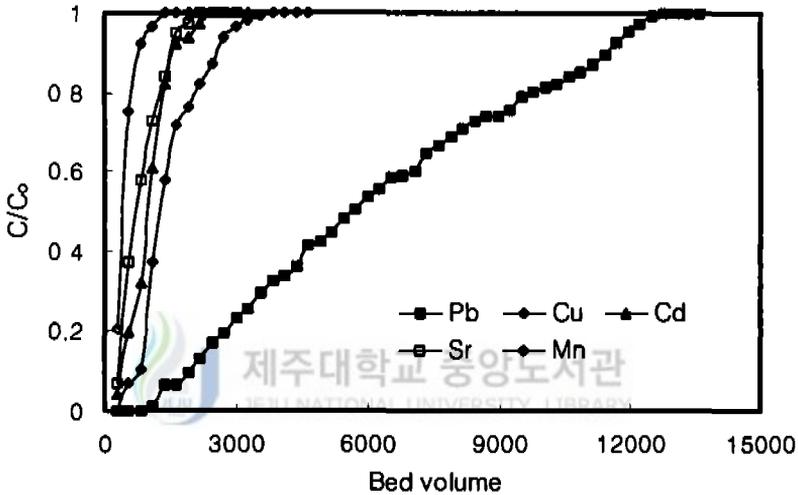


Fig. 26. Removal of heavy metal ions for mixed solution in continuous fixed bed column by Na-P1(D) (temp. : 20°C ; flowrate : 0.6 L/hr ; bed length : 2.5 cm ; initial concentration : 0.1 mmol/L ; particle size : 200/270 mesh).

4) 속도론적 해석

Fornwalt와 Hutchins(1966)에 의한 확대접근 개념과 Thomas(1948)에 의한 속도론적 개념은 합성 제올라이트를 이용한 중금속 이온 제거공정에서 칼럼 설계에 적용할 수 있다.

본 연구에서는 속도론적 접근법(kinetic approach)를 적용하여 해석하고자 하였으며, 이방법은 Thomas(1948)의 유도식에 기초한 동력학 방정식을 이용한 것으로 Thomas에 의한 칼럼의 식은 다음과 같다.

$$\frac{C}{C_0} \approx \frac{1}{1 + \exp[k/Q(q_0 M - VC_0)]} \quad (31)$$

위의 식(31)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{kq_0 M}{Q} - \frac{kC_0 V}{Q} \quad (32)$$

여기서 k 는 반응속도상수(hr^{-1}), Q 는 유속(L/hr), C 는 유출액의 중금속 이온 농도, q_0 은 최대교환량을 의미한다.

식(32)에서 $\ln(C_0/C-1)$ 를 V 에 대해 도시하면 직선관계가 얻어지므로, 직선의 기울기와 절편으로부터 반응속도상수 k 와 최대교환량 q_0 를 구할 수 있다.

본 실험에서 Na-P1에 대해 구한 각 중금속 이온에 대한 파곡곡선 자료를 $\ln(C_0/C-1)$ 를 V 에 대해 도시한 결과를 Fig. 27에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 직선관계가 얻어졌으며, 이들 직선의 기울기와 절편으로부터 구한 반응속도상수 k 와 최대교환량 q_0 를 Table 9에 나타내었다. 표에서 보여지는 바와 같이 q_0 은 회분식 실험의 이온교환 평형관계식 등온흡착식에서 구해진 최대 이온교환용량(q_{\max})값과 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다.

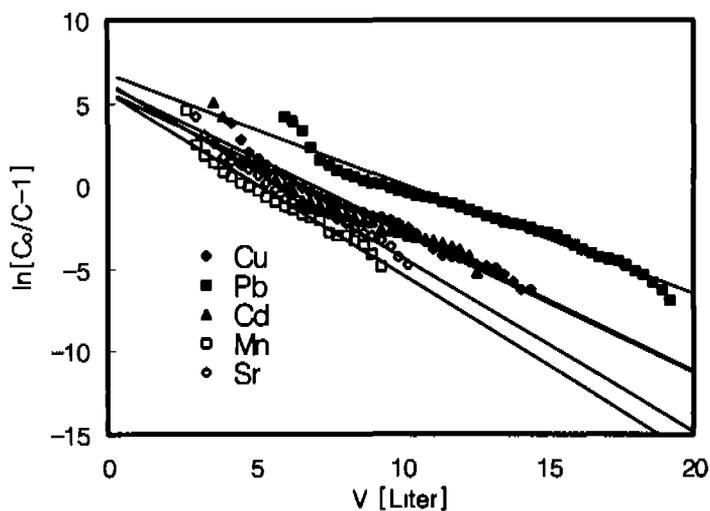


Fig. 27. Kinetic approach result with heavy metal ions in continuous fixed bed column

Table 9. Parameters obtained from kinetic approach for Na-P1(D)

Heavy metal	$k(\text{L}/\text{mmol} \cdot \text{hr})$	$q_0(\text{mmol}/\text{g})$	$q_{\text{max}}(\text{mmol}/\text{g})^{1)}$
Pb	3.969	1.019	1.11
Cu	5.175	0.701	0.78
Cd	5.076	0.667	0.71
Sr	6.291	0.588	0.65
Mn	6.587	0.512	0.49

1) maximum ion exchange capacity obtained in batch experiment

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 채취하였고, 이 스코리아 사이에서 중금속 흡착능이 가장 뛰어난 스코리아 A로부터 합성된 Na-P1(A), Sodalite[SOD(A)], Analcime [ANA(A)], Nepheline hydrate[JBW(A)] 및 Cancrinite[CAN(A)] 등 5종류의 제올라이트와 각 스코리아로부터 합성된 Na-P1 제올라이트[Na-P1(A), Na-P1(B), Na-P1(C), Na-P1(D)]를 사용하여 폐수중의 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} 및 Mn^{2+} 등의 중금속 이온에 대해 회분식과 연속식 반응으로 제거능을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성 제올라이트는 천연 제올라이트나 스코리아에 비해 월등히 높은 중금속 제거능을 보임을 알 수 있었다.
2. 합성 제올라이트의 중금속 이온 제거능은 합성 제올라이트의 종류에 따라서는 중금속 이온의 종류에 관계없이 Na-P1(A)>SOD(A)>ANA(A)>JBW(A)> CAN(A)의 순이었고, 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 중금속 제거능을 보였다.
3. 중금속 이온의 종류에 따른 합성 제올라이트의 제거능은 회분식 및 연속식 반응기의 단일 용액 및 혼합 용액에서 합성 제올라이트의 이온교환 부위에 대한 이온 선택성에 기인하여 $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}>Sr^{2+}>Mn^{2+}$ 의 순으로 감소하였으며, 혼합 용액에서는 단일 용액과 비교하여 합성 제올라이트의 단위 무게당 각 이온의 제거량은 감소하였고, 이온 선택성이 낮은 Mn^{2+} 은 크게 감소하였다.
4. 회분식 반응기에서는 합성 제올라이트의 단위 무게당 제거량은 초기중금속 이온의 농도가 높을수록, 입자크기가 작을수록, 투입량이 적을수록, 용액의 pH가 증가할수록 높았다. 그리고, 연속식 반응기의 파과곡선에서 제거율이 90%인 점을 파과점으로 하여 구한 제거용량은 합성 제올라이트의 총 높이(양)이 낮을(적을)수록, 중

금속 이온의 농도가 높아질수록, 그리고 원수의 pH가 감소할수록 감소하였다.

5. 회분식 반응기에서 합성 제올라이트의 중금속 이온 제거능은 Freundlich식 또는 Langmuir식으로 표현할 수 있으나 Freundlich식이 보다 나은 적합성을 보임을 알 수 있었고, 초기속도법에 따라 합성 제올라이트의 종류, Na-P1의 종류 및 중금속 이온의 종류에 대해 구한 이온교환속도는 평형용액에서와 같은 경향을 보였으며, 각 합성 제올라이트의 중금속 이온에 대한 유효확산계수는 순수한 제올라이트 4A에 비해 10^3 배, 석탄 비산재로부터 합성한 제올라이트 A에 비해 10배 높게 나타났다.

6. 연속식 반응기에서 각 중금속 이온에 대해 구한 최대 교환용량은 회분식 실험 결과의 최대 이온교환량과 비교적 잘 일치하였으며, 제올라이트 층의 높이가 높아지게 되면 미사용 합성 제올라이트 층의 분율은 줄어들었다.



IV. 참고 문헌

- Aiello, R., C. Colella and A. Di Lorenzo, 1980, Utilization of natural zeolites for pollutant removal in gaseous effluents. 1. Sulfur dioxide adsorption on chabazite tuff, *Inquinamento*, 22(5), 41~44.
- Al-Duri, B., Y. Khader and G. McKay, 1992, Prediction of Binary component isotherms for adsorption on heterogeneous surfaces, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 53, 345~352.
- Bernal, M. P. and J. M. Lopez-Real, 1993, Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials, *Biores. Technol.*, 43, 27~33.
- 부척량, 김선우, 1980, 제주산 송이의 활용에 관한 연구, *공업연구지*, 17, 90~105.
- 송창수, 김두일, 정태학, 1998, 천연제올라이트의 반복 재생에 따른 암모늄 이온 교환 특성, *한국물환경학회지*, 14(3), 265~270.
- Boyd, G. E., A. W. Adamson and L. S. Myers, 1947b, The exchange adsorption of ion from aqueous solutions by organic zeolites(II): Kinetics, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2836.
- Boyd, G. E., Schubert and A. W. Adamson, 1947a, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites(I), *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2818.
- 채용근, 1998, 이온교환법에 의한 질산성 질소의 제거, *동의대학교 박사학위논문*.
- 조순행, 유희찬, 1988, 공침현상을 이용한 중금속 폐수의 처리, *대한환경공학회지*, 10, 59~68.
- 조영우, 1999, 제주 Scoria의 중금속 흡착특성, *제주대학교 석사학위논문*.
- Crank, J., 1975, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, London, p.349.
- Dryden, C. E. and W. B. Key, 1954, Kinetics of batch adsorption and desorption, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 2294.
- EPA, 1991, Recovery of Metals from Sludge and Wastewater, EPA/600/s2-91/041, 548-028/40080, No.127.

- Fogler, H. S., 1992, Elements of Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., PTR Prentice-Hall, pp. 205~207.
- Fornwalt, H. J. and R. A. Hutchins, 1966, Purifying liquids with activated carbon, Chem. Eng., 73, 179.
- Helfferich, F., 1962, Ion Exchange, McGraw-hill, New York, pp.584~587.
- Henmi, T. 1987. Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment. Clay Sci., 6, 277~282.
- 홍사천, 1976, 한국산 토석의 건재화 방안에 관한 연구, 대한건설학회지, 20(71), 9~12.
- 전병은, 1999, 제주 송이로부터 제올라이트의 합성, 전북대학교 교육대학원 석사 학위논문.
- 강영주, 오태문, 이민규, 1990, 여과법에 있어서 여재(scoria) 크기에 따른 갈조류 추출 폐수의 처리효과, 제주대학교 논문집, 30, 119~124.
- 감상규, 김덕수, 이민규, 1999, 천연 및 전처리 제올라이트에 의한 2가 중금속 이온 제거능의 비교·검토, 한국환경과학회지, 8(3), 399~409.
- Kawazoe, k. and T. Kawai, 1972, Investgation of effective diffusivities and equilibria of trace component in adsorption at elevated pressures, Kagaku Kogaku, 36, 71~78.
- Kawazoe, k. and Y. Takeuchi, 1974, Mass transfer in adsorption on bidisphere porous materials, J. Chem. Eng. of Japan, 7, 431~437.
- Kel'tsev, N. V., 1979, Industrial and hygienic cleaning of gases by an adsorption method, Zh. Vses. Khim. O-va, 24(1), 54~58.
- 김동환, 문희수, 유장한, 김용구, 1981, 3기층지역 비석 및 벤트나이트, 산성백토 광산 연구, 한국동력자원연구소 조사연구 보고서, 10, pp. 105~124.
- 김덕수, 박재우, 1993, 천연 제올라이트를 이용한 Cs^+ 와 Sr^{2+} 이온의 제거, 한국환경과학회지, 2(4), 347~356.
- 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.
- 이민규, 강정환, 강영주, 1992, 감태폐수의 송이 여과층 높이에 따른 여과속도와 용량인자에 관한 연구, 화학공학, 30(6), 731~737.

- 이민규, 서근학, 1996, 제주 송이(scoria)를 이용한 중금속 흡착에 관한 연구, 한국 환경과학회지, 5(2), 195~210.
- 이성호, 1996, 폐 사과 껍질을 이용한 폐수 중 중금속 제거 특성에 관한 연구, 한국과학기술원 박사학위논문.
- Leppert, D., 1990, Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water, Min. Eng., 42(6), 604~608.
- Loizidow, M., K. J. Haralambous, A. Loukatos and D. Dimitrakopoulou, 1992, Natural zeolites and their ion exchange behavior towards chromium, J. Environ. Sci. Health Part A, 27(7), 1759~1769.
- Mantell, C. L., 1951, Adsorption, McGraw-Hill, New York.
- Martin, W. P., 1981, The heavy metal behavior of pretreated and untreated clinoptilolite, Ph.D. thesis, University of Minnesota, Minneapolis, Minn.
- Mimura, H., Tachibana, F. and K. Akiba, 1992, Ion exchange selectivity for cesium in ferrierites, J. Nucl. Sci. Technol., 29(2), 184~186.
- 문용택, 김태순, 1995, 연탄재 및 석탄재를 원료로 한 Zeolite합성과 이화학적 특성, 韓土肥誌, 28(1), 11~21.
- Motoyuki suzuki, 1990, Adsorption engineering, Elsevier, pp.16~21.
- Mumpton, F., 1978, Natural Zeolite. L.B. Sand and F. Mumpton. ed., Pergamon. London.
- Munson, R. A., 1973, Properties of Natural Zeolites, U.S. Bur. of Mines Rept. of Invest. 7744, 1~3 pp.
- Murakami, Y. et al., 1981, New developments in zeolite science and technology, Proceeding of 7th International Zeolite Conference, Tokyo, August, pp.17~22.
- 남정만, 이병걸, 황원석, 1997, 직접전단시험에 의한 송이의 강도특성, 제주대 해양연구 논문집, 21, 103~111.
- 노재성, 홍성수, 강호, 1990, 국산 천연제올라이트에 의한 폐수중의 암모늄이온 제거를 위한 기초연구, 대한환경공학회, 12(1), 31~38.
- 오영한, 1999, 석탄 비산재로부터 제올라이트 A의 합성과 합성 제올라이트의 중금속 흡착 특성, 서울시립대 석사학위논문.

- Okada Y. 1991. Synthesis of zeolite using fly ash on closed system. *Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutri.*, 62, 1~10.
- Pansini, M., C. Colella and M. Degennaro, 1991, Chromium removal from water by ion exchange using zeolite, *Desalination*, 83(1-3), 145~157.
- Ramos, R. L., 1981, Ph.D. Dissertstion, The Ohio State Univ., U.S.A.
- Satterfield, C, N., 1970, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press.
- Semmens, M. J., A. C. Booth and G. W. Tauxe, 1978, Clinoptilolite column ammonia removal model, *ASCE*, 104(EE2), 231~244.
- Semmens, M. J. and W. P. Martin, 1988, The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions, *Water Res.*, 22(5), 537~542.
- Sleijko, F. L., 1985, *Adsorption Technology: A Step by Step Approach to Process Evaluation and Application*, Marcel Dekker, New York.
- 송창수, 김희준, 정태학, 1998, 천연제올라이트의 암모늄 이온교환에 미치는 입자 크기 및 온도영향에 관한 연구, *대한상하수도학회지*, 12(3), 75~80.
- Thomas, T. R., B. A. Staples and L.P. Murphy, 1978, *Proc. DOE Nucl. Air Clean. Conf.*, 15(1) 394~415.
- Thomas, H. C., 1948, *Chromatography: A problem in kinetics*, *Annals of the New York Academy of science*, 49, 161.
- Vaughan, D. E. W., 1978, Properties of natural zeolites, pp 353~355. In "Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use"(ed. Sand, L. B. and F. A. Mumpton), Pergamon Press,
- Vermeulen, T., 1953, Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion. *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1664.
- Weber, W. J. and Chakrovorti, R. K., 1974, *AIChE J.* 20. 228.
- 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
- Weber, W. T, Jr., 1972, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley, New York.

- 임평, 1990, 제올라이트에 의한 중금속 폐수처리 효과(II), 한국수질보전학회지, 6(2), 19~27.
- 윤정수, 1991, 북제주군 지역 기생화산(오름)에 관한 학술조사 보고서, 북제주군, 84 pp.
- 유정근, 홍성창, 김인기, 고경민, 이시진, 1997, 석탄회의 중금속 흡착제어특성에 관한 연구, 화학공학의 이론과 응용, 1(2), 841~844.
- 유승웅, 송창수, 김두일, 이용택, 정미홍, 정태학, 박기영, 이재우, 김희준, 1997, 오 폐수 처리기술 : zeolite를 이용한 질소, 인의 동시제거 공정개발, 삼성건설기술연구소 1단계 2차년도 연차보고서, 환경부, 78 pp.
- Zamzow, M. Z., B. R. Eichbaum, K. R. Sandgren and D. E. Shanks, 1990, Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, Sep. Sci. Technol., 25(13-15), 1555~1569.
- Zhang, W. X., H. Yahifo, N. Mizuno, J. Izumi and M. Iwamoto, 1993, Removal of nitrogen monoxide on copper ion-exchanged zeolites by pressure swing adsorption, Langmuir, 9(9), 2337~2343.
- 丹保憲仁, 高由哲男, 福原英夫, 湯淺 晶, 1976, 活性炭吸着プロセスの動力學(I), 水道協會雜誌, 496, 8.
- 北川浩, 鈴木鎌一郎, 1976, 吸着の基礎と設計, 衿書店.

감사의 글

본 논문이 완성될 수 있도록 끊임없는 격려와 관심을 가지시고 지도해 주신 감상규 교수님께 진심으로 감사드립니다. 바쁘신 중에서도 본 논문을 더욱 알차게 하기 위해 심사하시고, 조언을 아끼지 않으신 이기호 교수님, 조은일 교수님께 깊은 감사드립니다. 학위과정동안 자상한 충고와 조언을 해주신 오윤근 교수님, 허목 교수님, 허철구 교수님, 이용두 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 앞으로도 많은 충고와 조언을 부탁드립니다. 본 연구를 위해 많은 자문과 지원을 아끼시지 않은 부경대 이민규 교수님, 전북대 안병준 교수님, 스키리아 산업의 박광열 사장님, 제주공고의 조영우 선생님께 깊이 감사드립니다.

논문을 마치고 나니 많은 사람들이 눈에 아른거립니다. 직장생활 하라, 실험하라 바쁘신 길성이 형, 이제 막 신혼의 단꿈과 미래에 대한 설계에 바쁠 병철, 이선, 대학원 기간동안 어려움을 같이 했던 지영, 정미, 모두들 나에게 많은 도움과 용기를 주셨습니다. 이제 새로운 연구를 시작하시는 김창영, 박용이 박사과정 선배님, 한창 논문을 준비하시는 순미 선배, 병현, 병남, 춘희, 진영, 회경, 모두들 좋은 결과 있으시길 기원합니다. 저의 논문을 염려해 주시고, 조언을 해주신 성필이형을 비롯한 대학원 선배님들께도 이 글을 빌어 고마움을 전합니다. 항상 웃는 얼굴로 저를 생각해 주시던 재영이 형 승희 선배, 동훈, 기범, 이제 졸업 할 혜림, 은경, 배움에 바쁜 경훈, 경호, 현정, 정호, 병건, 유경이를 비롯한 분석화학 실험실 후배들, 그 외에 여러 실험실 후배들의 눈망울이 눈에 어립니다. 젊은 날의 한때를 실험실에서 보내면서 많은 것을 느끼고 배우기를 기원합니다.

항상 바쁜 저에게 불평없이 이해해주시고, 도와준 형님, 형수님, 누나, 매형, 동생, 매제, 이제는 다섯명이나 되어버린 조카들, 규문, 주희, 지혜, 승혁, 정은이와 이 기쁨을 같이하고 싶습니다.

지금의 이 자리에 있기까지 저를 믿어주시고, 염려해 주신 부모님의 큰 은혜에 이 논문이 조금이나마 보답이 되었으면 합니다.

2000년 앞으로 3일