

# 점토광물을 이용한 수용액 중의 중금속 흡착과 제거에 관한 연구

김호성\*, 정종학, 정의한, 정기호  
부산대학교 화학과

## 1. 서론

오염된 환경에서 중금속을 제거하는 방법에는 침전, 이온교환 그리고 용매 추출과 같은 일반적으로 많이 사용하는 방법(Gozen Bereket, 1997)이 있으며 식물이나 생물체를 이용해서 흡착시키는 생체 흡착, 역삼투압 그리고 한외여과법(ultrafiltration) 등과 같은 방법들도 있다. 이들 방법에서 제거 효율은 대상 계내의 금속이온의 종류나 농도, 다른 유·무기물들의 존재여부 등 다양한 요소에 의해 결정된다.

흡착제거법에서 흔히 사용하는 흡착제로는 활성탄이지만 본 연구에서는 점토광물을 이용하여 중금속 흡착제거 실험을 하였다. '층상규산염광물과 점토 중가소성을 가지며 건조 및 소성시에 굳어지는 광물'(문희수, 1996)로 정의된 점토광물은 격자구조 내에서 원자가가 큰 원자를 원자가가 작은 원자로서 치환하면 전체적으로 부전하를 띠게 된다. 점토광물은 이러한 부전하로 인해서 양이온과 음이온을 흡착하거나 교환 가능한 상태로 유지하는 성질을 가지고 있다. 즉 점토광물들의 층간 또는 표면에 존재하는 이온들은 수용액에 함유되어 있는 다른 이온들에 의해서 양이온이나 음이온으로 교환될 수 있다.

이 연구에서는 Na로 치환된 몬모릴로나이트를 사용하여 중금속(Pb, Cd, Cu, Cr, Fe, Zn)의 흡착을 시간, 흡착제의 양, 중금속의 농도를 변화시켜 적절한 흡착 조건을 알아보았다. 또한 실험실 내의 조건과 다를 수 있는, 다양한 구성 성분과 요소를 가지고 있는, 실제 환경시료인 폐광산 침출수로 흡착실험을 하여 결과를 비교해보았다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용한 점토광물은 몬모릴로나이트(SWy-1 montmorillonite, Clay Minerals Society)로서 NaCl(1 M) 용액으로 포화시켜 상온에서 24 시간 이온교환시킨 것을, 원심분리하고 수 차례 증류수로 세척한다. 이 때 상등액이 0.1 M AgNO<sub>3</sub>와 침전반응이 일어나지 않을 때까지 세척한 뒤 건조시켜 실험에 사용했

다. 각각의 중금속 표준용액은 중금속용 표준시약(1000 ppm)을 탈이온수에 묽혀서 사용하였다(김영대, 1981). 실제 환경시료로 사용한 시료는 부산시 수영강 상류 지역에 있는 창기광산의 침출수이다. 양이온 흡착 실험은 ① 접촉시간에 따른 이온교환 특성 실험, ② 용액의 농도에 따른 이온교환 경향 실험 ③ 시료의 양에 따른 경향 실험으로 각각 나누어서 하였다.

첫째, 접촉시간에 따른 이온교환 특성 실험은 20 mg/l로 제조한 6 가지 중금속 혼합용액 30 ml에 Na-몬모릴로나이트 시료 0.1 g을 넣고, 각각 30 분, 1 시간, 2 시간, 3 시간, 그리고 4 시간 동안 초음파 세척기를 통해서 반응을 시키고, 원심 분리를 한 후 상등액을 원자흡수 분광기(AAS, Perkin Elmer-5100PC)를 이용하여 흡착 후 남은 중금속의 양을 측정하였다.

둘째, 용액의 농도에 따른 이온교환 경향 실험은 초기 농도를 각각 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l, 그리고 30 mg/l로 제조한 6 가지 중금속 혼합용액 30 ml를 Na-몬모릴로나이트 0.1 g에 넣고 1 시간 동안 초음파 세척기를 이용하여 반응을 시킨 후 원심 분리하여 상등액을 원자 흡수 분광기를 이용하여 반응 후 남은 중금속의 양을 측정하였다.

셋째, 시료의 양에 따른 경향 실험은 각각 100 mg, 200 mg, 300 mg 그리고 400 mg의 Na-몬모릴로나이트 시료를 준비된 10 mg/l의 중금속 혼합 용액에 넣어서 초음파 세척기를 이용해서 1 시간 동안 반응을 시킨 후 원심 분리하여 상등액을 원자 흡수 분광기를 이용해서 반응 후 남은 중금속의 양을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, 및 Zn의 6 가지 혼합 중금속 용액에 대한 몬모릴로나이트의 흡착량 연구에서 시료량별, 시간별, 그리고 용액의 농도별 흡착량을 비교, 분석하였다.

첫째, 시료량별 흡착량 분석에서 Cr이 6 가지 중금속의 경쟁 반응에서 가장 선택성이 높은 것으로 나타났다(Table 1). Cr 시료의 제거율은 83.0%이었고, 다음으로 선택성이 높은 원소로는 Fe 시료이었는데 76.8%이었다. 그 외 다른 중금속은 Pb>Zn>Cd>Cu의 순으로 나타났다. 시료량별 비교에서(Table 2) 단위 점토당 흡착량은 점토의 양이 많아질수록 떨어지는 것으로 나타났다. 즉 효율이 가장 높게 나타난 점토의 양은 100 mg이었다.

둘째, 점토 시료와 중금속 혼합 용액과의 접촉 시간별 용액의 농도(Table 1)를 보면 30 분, 1 시간, 2 시간, 3 시간, 그리고 4 시간에서 Cr과 Fe이 역시 가장 높은 선택성을 보여주었다. Cr의 경우 30 분 후에 20 mg/l의 중금속이 9.51 mg/l으로 줄어들어 52.5 %의 흡착률을 나타내었다. 그리고 Fe의 경우를 보면 30 분 후에 20 mg/l의 중금속이 10.24 mg/l으로 줄어들어서 48.8 %의 흡

Table 1. The concentrations of heavy metals in remaining solutions, after the adsorption with Na-montmorillonite. ( mg/l )

Metals	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
Na-mont. (mg)						
100	7.348	1.702	7.528	2.32	6.748	7.268
200	5.441	0.606	5.291	0.866	4.868	5.391
300	4.359	0.359	4.172	0.78	3.846	4.397
400	3.497	0.241	3.268	0.522	2.975	3.551
Time (hr)						
0.5	18.61	9.51	18.57	10.24	18.64	18.68
1	17.29	8.83	17.29	9.53	17.25	17.37
2	17.41	8.72	17.35	9.65	17.33	17.48
3	19.08	9.51	18.87	10.51	18.99	19.14
4	17.38	8.71	17.20	9.76	17.27	17.45
Conc. of the mixed metal soln. (mg/l)						
5	2.58	0.25	2.63	0.65	2.28	2.66
10	7.39	1.78	7.48	2.49	7.03	7.54
20	16.86	8.85	17.01	9.50	16.87	16.97
30	27.27	18.93	27.53	19.87	27.82	27.37
Original conc. of leachate solution from the mine	0.152	0.186	12.91	110.5	2.397	14.56
After the adsorption with the Na-mont. 100 mg	0.121	0.138	10.65	85.83	2.202	12.99

Table 2. The concentrations of heavy metals adsorbed per 1 mg Na-montmorillonite. ( ug/mg )

Metals	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
Na-mont (mg)						
100	0.80	2.49	0.74	2.30	0.98	0.82
200	0.68	1.41	0.71	1.37	0.77	0.69
300	0.56	0.96	0.58	0.92	0.62	0.56
400	0.49	0.73	0.50	0.71	0.53	0.48
Time (hr)						
0.5	0.39	3.11	0.43	2.90	0.43	0.37
1	0.79	3.31	0.82	3.11	0.85	0.77
2	0.75	3.35	0.80	3.08	0.82	0.73
3	0.25	3.11	0.34	2.82	0.32	0.23
4	0.76	3.35	0.84	3.04	0.84	0.74
Conc. of the mixed metal soln. (mg/l)						
5	0.73	1.43	0.71	1.31	0.82	0.70
10	0.78	2.47	0.75	2.25	0.89	0.74
20	0.92	3.31	0.90	3.12	0.96	0.89
30	0.82	3.32	0.74	3.04	0.65	0.79
Leachate water from the mine	0.01	0.01	0.68	7.40	0.06	0.47

착률을 나타내었다. 그 외의 금속은 Cd>Pb>Zn>Cu의 순으로 나타났다. 시간별 흡착 효율(Table 2)을 보면 단위 점토 당 흡착되는 중금속의 양이 Cr의 경우 30 분 후에는 3.11  $\mu\text{g}/\text{mg}$  이었지만, 시간이 지남에 따라 3.31  $\mu\text{g}/\text{mg}$ , 3.35  $\mu\text{g}/\text{mg}$ , 3.11  $\mu\text{g}/\text{mg}$ , 그리고 3.35  $\mu\text{g}/\text{mg}$ 으로 흡착량이 변하는 것을 볼 수가 있다. 흡착량은 2 시간째에 가장 높고 3 시간이 되면 낮아졌다가 4 시간이 경과 되면 다시 높아진다. 즉 시간별 흡착의 효율은 2 시간째에 가장 높아지는 것을 알 수 있다.

셋째, 중금속 용액의 농도별 흡착 후 농도(Table 1)를 보면 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l, 그리고 30 mg/l에서 Cr과 Fe이 가장 높은 선택성을 나타낸다. 그 외의 금속은 Pb>Cd>Fe>Zn의 순으로 나타났다. Cr의 경우 5 mg/l에서 95% 이상의 높은 흡착률을 나타낸다. 하지만 중금속 용액의 농도가 커질수록 흡착량은 95%에서 용액의 농도가 30 mg/l이 되면 36.9%로 떨어지는 것을 볼 수가 있다. 그렇지만 흡착 효율은(Table 2) 중금속 용액의 농도가 커질수록 증가하는 것으로 나타났다. 창기광산의 침출수는 단위 점토 당 흡착 효율이 가장 큰 것으로 나타난 것은 철이었지만 흡착율은 Cr이 25.8%로 가장 높게 나타났고, Fe이 22.3%, Cd이 20%, Cu가 17.5%, Zn이 10.9%, 마지막으로 Pb이 8.1%의 순으로 나타났다.

#### 4. 요약

Na-몬모릴로나이트를 이용하여 중금속을 제거하는 실험을 통해서 Cr과 Fe가 가장 높은 선택성을 나타내었고, 시간별로는 2 시간 후의 흡착제거 효율이 가장 큰 것으로 나타났다. 그리고, 용액의 농도별로는 용액의 농도가 낮을 때 높은 제거율을 나타냈지만, 단위 점토당 제거량은 용액의 농도가 높을수록 큰 것으로 나타났다. 시료의 양별로는 시료의 양이 많아질수록 제거량은 많아지지만 단위 점토당 제거량은 100 mg일 때 가장 큰 것으로 나타났다. 창기광산의 침출수 중의 중금속의 흡착률에서는 Cr과 Fe이 가장 높게 나타났고, 다음으로 Cd, Cu, Zn의 순이고 Pb는 가장 낮은 제거율을 나타냈다.

#### 참 고 문 헌

- Gozen Bereket. Ayse Zeiira Aroguz and Mustafa Zafer ozel., 1997, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite, Journal Of Colloid And Interface Science, 187, 338-343.
- 문희수. "점토광물학" 1996, 4
- 김영대; 김면섭., 1981, 국산 고령토로 합성한 제올라이트 A의 이온교환성, Journal of the Korean Ceramic Society, 18, 91-98.