

점토광물에 의한 중금속 흡착 특성

엄태호[†] · 김유택 · 이기강 · 김영진 · 강승구 · 김정환

경기대학교 재료공학과

(2002년 4월 19일 접수; 2002년 6월 18일 승인)

Properties of Heavy Metal Adsorption of Clay Minerals

Tae-Ho Um[†], Yoo Taek Kim, Ki-Gang Lee, Young-Jin Kim, Seung Gu Kang and Jung-Hwan Kim

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received April 19, 2002; Accepted June 18, 2002)

초 록

폐기물 함유 세라믹 재료의 성형과정에서 일차적인 중금속의 안정화를 알아보기 위하여 중금속(Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) 표준용액의 농도를 각각 5, 10, 15, 20 ppm으로 조절하여 점토, 백토와 제올라이트에 대해 회분식 흡착실험을 행하였다. 중금속 표준용액의 농도가 증가할수록 모든 시료에서 중금속 흡착률은 감소하는 경향을 보였다. 점토와 백토는 Cr을 제외한 모든 중금속에서 평균 80% 이상의 흡착률을 보였고, Fe와 Pb에서는 99% 이상의 우수한 흡착률을 보였다. 점토와 백토를 혼합한 경우, Cr에 대한 흡착률이 점토와 백토에 비해 우수하였으나 Zn에 대한 흡착률은 상대적으로 작았다. Cr, Zn은 다른 중금속에 비해 낮은 중금속 흡착률을 보이는데, 이것은 낮은 pH에서 용액 내 수소이온과 이온교환경쟁을 벌이기 때문인 것으로 사료된다.

ABSTRACT

Cation exchange capacity of clay, white clay and zeolite was estimated by performing the powder adsorption test for 6 different heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb and Zn) standard solutions whose concentrations were varied by 5, 10, 15 and 20 ppm. The adsorption rate of heavy metals decreased with increasing the concentration of standard heavy metal solutions. The adsorption rate of the clay and the white clay showed more than 80% for the all tested heavy metals except Cr and especially above 99% for the Fe and the Pb. The Cr adsorption rate of the mixture of the clay and the white clay increased, however, that of Zn decreased. The adsorption rate of Cr and Zn showed relatively lower values as compared with those of the other heavy metals because the cation exchange H^+ ions and heavy metal ions of the clay or the white clay were in competition at low pH region.

Key words : Cation exchange capacity, Heavy metal adsorption rate, Clay, White clay, Zeolite

1. 서 론

전세계적으로 급속한 산업발전과 인류문명의 발달에 따른 생산활동의 다양화로 인하여 각종 환경오염물질의 종류가 계속 증가하고 있으며, 발생량 또한 급증하고 있는 추세이다. 근래에 환경오염에 대한 관심이 고조되면서 폐기물의 처리, 처분 문제가 심각하게 대두되고 있다.¹⁾ 따라서 폐기물을 원료로 하여 인공경량골재, 벽돌, 담체 등의 세라믹 재료를 제조함으로써 폐기물을 합리적으로 처분함과 동시에 유용한 순환자원으로 활용하는 것이 요구된다.

폐기물을 원료로 한 세라믹 순환재료에서 유해 중금속

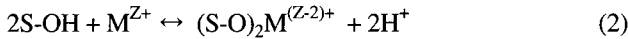
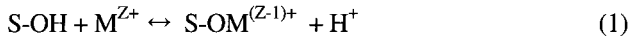
의 용출이 큰 문제가 될 수 있으나, 이는 성형공정에서의 이온교환과 흡착반응에 의한 일차적 안정화와 소성 공정에서의 공용반응에 의한 이차적 안정화에 의해 안정화될 수 있는 것으로 추정된다.²⁾

중금속 이온이 수용성 상태에서 고체상으로 이동하는 과정에는 크게 세 가지가 있다.³⁾ 첫째는 흡착으로 주로 이온교환반응이나 van der waals force에 의해 물리적으로 결합하는 물리적인 흡착과 극성이 반대인 점토광물의 입자표면과 이온간의 결합인 화학적인 흡착이 있다. 두 번째는 ligand와 결합하여 복합체를 형성하는 경우가 있으며, 마지막으로 점토광물의 표면에 침전되어 새로운 고체상을 형성시키는 것이다. 위의 세 가지 반응은 한 가지 반응만 독립적으로 일어나는 것이 아니라, 분위기 변화에 따라 주도적인 반응이 변할 뿐 동시에 일어나는 경우가 대부분이다.

점토광물 입자의 표면은 이온들의 불완전한 치환에 의

[†]Corresponding author : Tae-Ho Um
E-mail : hoyak2k@empal.com
Tel : +82-31-249-9774 Fax : +82-31-249-9775

해 극성을 띠게 되며 반대의 극성을 띠는 이온을 흡착함으로써 극성의 균형을 맞추게 된다. 점토(clay)는 표면적이 매우 넓고 표면이 음전하를 띠기 때문에 양이온들을 잘 흡착하는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 중금속이 점토광물 입자 표면의 산화물에 흡착되는 현상은 다음에 의해 설명될 수 있다.⁵⁾



위 식에서 S는 점토광물 입자의 표면을 나타내며 M은 중금속이온을 의미한다. 점토광물에 대한 중금속의 흡착 반응에는 점토광물,⁶⁾ 유기물,⁷⁾ 교환성 양이온⁸⁾ 및 무정형 산화물⁹⁾과 같은 점토광물 자체의 물리화화적인 특성뿐만 아니라 pH,¹⁰⁾ 경쟁 양이온,¹¹⁾ ionic strength 및 ligand¹²⁾와 같이 첨가되는 중금속 용액의 화학적인 조성¹³⁾도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 중금속의 흡착은 pH가 높은 경우에 잘 일어나며 유기물질과의 결합도 pH의 영향을 받는다.

본 연구에서는 폐기물 함유 세라믹 재료의 성형과정에서 중금속의 안정화 거동을 알아보기 위하여 고정된 pH에서 중금속(Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) 표준용액의 농도를 각각 5, 10, 15, 20 ppm 으로 조절하여 점토, 백토(white clay), 점토와 백토 혼합, 제올라이트(zeolite)에 대해 회분식 흡착실험을 하여 비교 분석하였다.

2. 실험방법

흡착실험에 사용된 원료는 점토(명신연와)와 백토(태화), 제올라이트(백광화학)를 100°C에서 24시간 이상 건조시킨 후 분쇄하여, 표준체로 80 mesh(425 μm)를 통과시킨 것을 사용하였으며 다른 전처리 과정은 거치지 않았다. 흡착원료는 XRF로 화학조성분석을 하였고, 광물상은 니켈필터가 부착된 Cu-Kα선을 이용하여 30 kV, 30 mA의 조건에서 X-Ray Diffractometer(XRD; Philips PW1840)를 사용하여 측정하였다.

점토광물들의 중금속 흡착능력을 비교하고자 Aldrich사의 Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn 1000 ppm 표준용액을 증류수로 5, 10, 15, 20 ppm으로 희석하여 제조한 중금속용액은 NaOH와 CH₃COOH로 pH를 3.0으로 조절하고 이를 각각의 점토광물(점토, 백토, 점토와 백토 혼합, 제올라이트) 5g이 들어있는 비이커에 100 ml씩 정량을 취하여 회분식 흡착실험을 행하였다. 준비된 용액은 25°C에서 2시간 동안 약 200 rpm으로 교반하여 중금속 이온을 흡착시켰으며 No. 5C(110 mm) 여과지로 여과하여 유도결합 플라즈마 방출 분광기(ICP-AES)로 잔류 중금속 농도를 측정하였

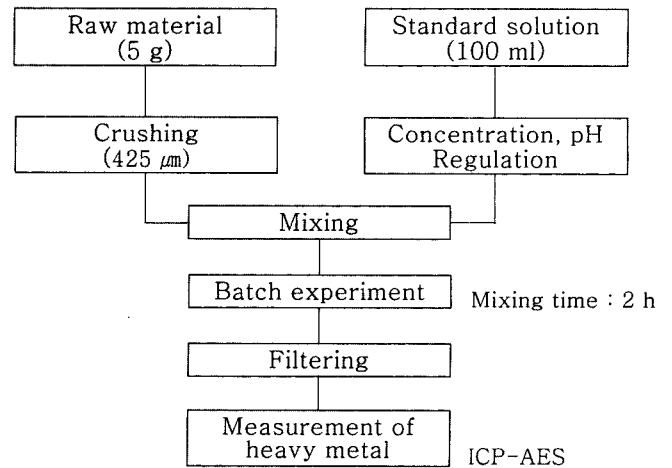


Fig. 1. A flowchart of experimental procedure.

다(Fig. 1). 점토광물에 흡착된 중금속 이온의 흡착률은 식(4)에 의하여 결정하였다.

$$\begin{aligned} \text{흡착률}(\%) &= \frac{\text{점토광물표면에 흡착된 중금속 이온의 농도}}{\text{표준용액 중금속 이온의 농도}} \times 100 \\ &= \frac{(\text{표준용액 중금속 이온의 농도}) - (\text{교반 후 측정 농도})}{\text{표준용액 중금속 이온의 농도}} \times 100 \end{aligned} \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 사용한 원료의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 점토는 일반 점토벽돌을 만드는데 사용하는 점토의 성분과 같고 백토는 점토에 비해 Al₂O₃의 함량이 많았으며 제올라이트는 SiO₂ 함량이 많은 것이 관찰되었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 X-선 회절분석 결과, 점토는 quartz(JCPDS No. 33-1161), albite(JCPDS No. 10-393)와 kaolinite(JCPDS No. 29-1488)를, 백토는 anorthite(JCPDS No. 41-1486), quartz, halloysite(JCPDS No. 29-1487)와 tremolite(JCPDS No. 44-1402)를, 제올라이트는 anorthoclase(JCPDS No. 09-0478), makatite(JCPDS No. 23-0703), tridymite(JCPDS No. 18-1170)와 sanidine(JCPDS No. 25-0618)으로 구성되어 있었다. X-선 회절분석에서 장석류와 카올린 광물을 확인함으로써 카올린 광물에 의한 양이온 교환반응과 흡착반응을 통해 유해 중금속의 안정화가 가능할 것으로 추정된다.

Fig. 3은 점토, 백토, 점토와 백토 혼합, 제올라이트의 중금속이온 초기농도에 따른 Cd의 흡착률을 나타낸 것이다. Cd의 흡착률은 초기농도가 증가할수록 직선적으로 감소하였는데, 이는 Cd 이온으로 점유된 흡착원료 표면의 흡착자리가 증가함에 따라 빈 흡착자리를 두고 용액중의

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ig.L.	Total
Clay	57.69	19.02	7.05	0.20	1.04	0.09	2.53	0.92	0.17	0.22	11.00	99.93
White Clay	51.43	30.52	1.79	4.76	0.85	2.39	1.03	0.15	-	-	6.93	99.85
Zeolite	67.24	14.63	2.70	2.29	1.26	2.37	2.73	0.35	0.08	-	6.28	99.93

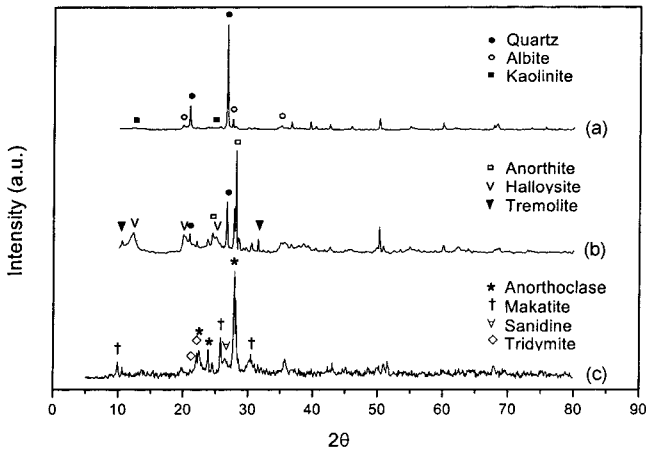


Fig. 2. XRD patterns of raw materials : (a) clay, (b) white clay and (c) zeolite, respectively.

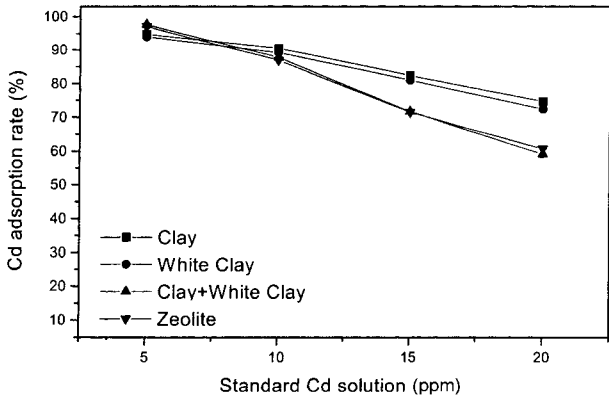


Fig. 3. Adsorption rate of cadmium ion in the various solutions containing four different minerals, which have different initial Cd concentration.

Cd 이온간 경쟁반응의 증가와 흡착표면의 활동도계수 증가로 인한 결합에너지 감소에 기인한 것으로 사료된다.^{14,15)} 흡착원료들은 약 80% 이상의 유사한 평균흡착률을 보였으며, 중금속의 농도가 높은 경우 점토와 백토가 점토와 백토 혼합과 제올라이트보다 다소 높은 흡착률을 보였다.

흡착원료들의 중금속용액 초기농도에 따른 Cr의 흡착률을 Fig. 4에 나타내었다. 초기농도 증가에 따라 점토, 백토, 점토와 백토 혼합의 흡착률은 서서히 감소하는 경향을 보였으나, 제올라이트는 10%의 일정한 흡착률을 유

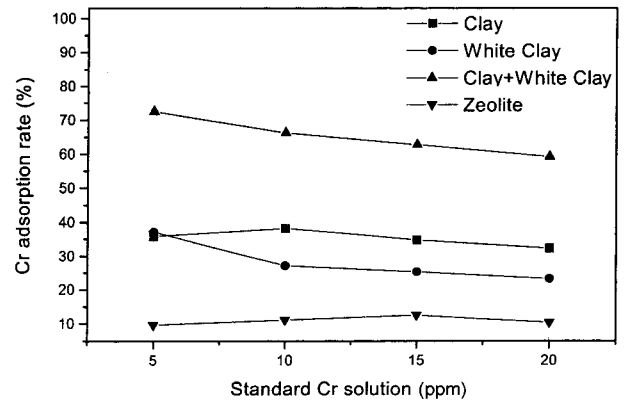


Fig. 4. Adsorption rate of chromium ion in the various solutions containing four different minerals, which have different initial Cr concentration.

지하였다. 제올라이트가 10%의 낮은 흡착률을 보이는 것은 낮은 pH로 인해 용액 중의 수소 이온이 금속이온과 같이 제올라이트에 흡착되므로 pH가 산성으로 갈수록 수소이온 농도가 커져서 금속이온의 흡착을 방해하기 때문인 것으로 사료되며 제올라이트 시료 중의 교환성 양이온조성의 영향도 있었을 것이라 추정된다. Schulthess와 Huang¹⁶⁾은 낮은 pH 영역에서는 수소이온의 농도가 높아 중금속이온과 수소이온이 표면의 빈 흡착자리를 두고 서로 경쟁을 하게 되어 흡착이 감소한다 하였고, Yim¹⁷⁾의 연구에서는 제올라이트 시료 중의 교환성 양이온조성은 중금속이온의 흡착제거효과에 영향을 주고 sodium type이 가장 좋다고 보고하였다. Cd의 경우와 달리 흡착재료에 따라 큰 폭의 차이를 보이고 있고 백토 및 점토를 단독 사용했을 경우보다 혼합하여 사용한 경우 Cr 이온의 흡착률이 매우 우수하였다. Cr 이온의 효과적인 흡착제가 많지 않은 것을 고려할 때 점토와 백토를 혼합한 흡착재료 사용의 중요성이 관찰되었다.

중금속용액 초기농도에 따른 Cu의 흡착률을 Fig. 5에 나타내었다. 5, 10 ppm의 초기농도에서는 흡착원료 모두 95% 이상의 흡착률을 보이나 백토와 점토는 20 ppm의 농도까지 완만한 흡착률 감소를 보였으나 점토와 백토 혼합 및 제올라이트는 10 ppm 이후 급격한 흡착률 감소를 보였다.

Fig. 6에 중금속용액 초기농도에 따른 Fe의 흡착률을 나

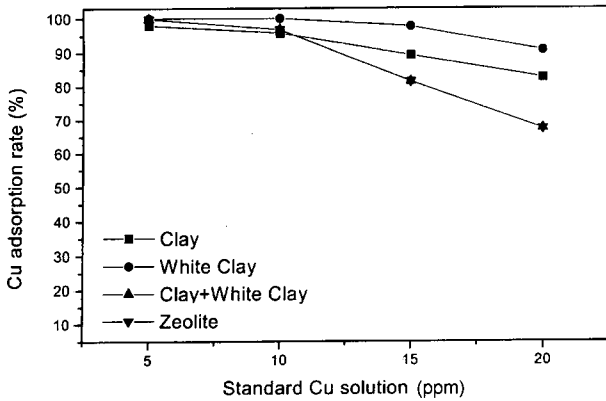


Fig. 5. Adsorption rate of copper ion in the various solutions containing four different minerals, which have different initial Cu concentration.

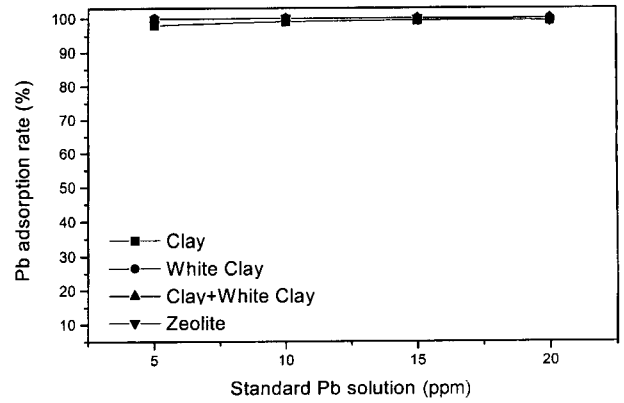


Fig. 7. Adsorption rate of lead ion in the various solutions containing four different minerals, which have different initial Pb concentration.

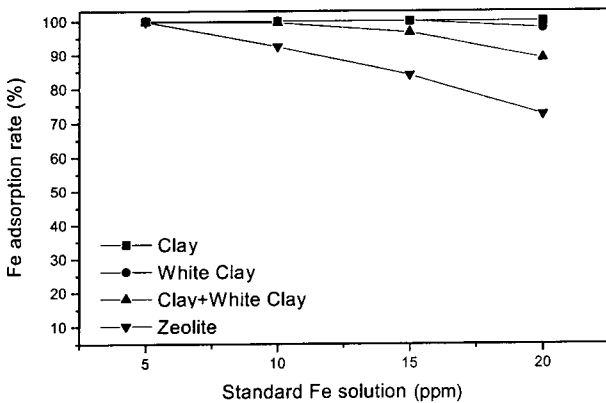


Fig. 6. Adsorption rate of iron ion in the various solutions containing four different minerals, which have different initial Fe concentration.

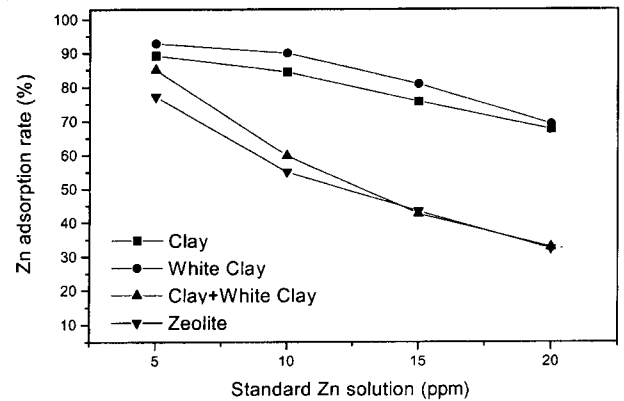


Fig. 8. Adsorption rate of zinc ion in the various solutions containing four different minerals, which have different initial Zn concentration.

타내었다. 초기농도 증가에 따라 점차 흡착률이 감소하였으나 점토와 백토는 5-20 ppm까지 100%에 가까운 흡착률을 보였다. 점토와 백토 혼합은 20 ppm까지 완만하게 감소하여 90%의 흡착률을 보였고, 제올라이트는 5-20 ppm의 농도까지 거의 직선적으로 감소하여 72%의 흡착률을 보였다.

Fig. 7에 중금속용액 초기농도에 따른 Pb의 흡착률을 나타내었다. 낮은 pH에서도 초기농도에 상관없이 모든 원료에서 99% 이상의 우수한 흡착률을 나타내었다. 위 결과로부터 Pb의 흡착에 있어서는 농도와 pH의 영향이 거의 없음을 알 수 있었다. Robert¹⁸⁾와 Gozen¹⁹⁾ 등의 실험에서도 Pb는 낮은 pH에서도 흡착자리에 대한 금속이온과 수소이온과의 경쟁이 비교적 작아 여전히 높은 흡착률을 보였으며, 또한 점토광물 표면이 중금속 침전에 대한 핵으로 작용하여 낮은 pH에서도 침전이 일어날 수 있다고 보고하였다.^{18,19)}

Fig. 8에 중금속용액 초기농도에 따른 Zn의 흡착률을

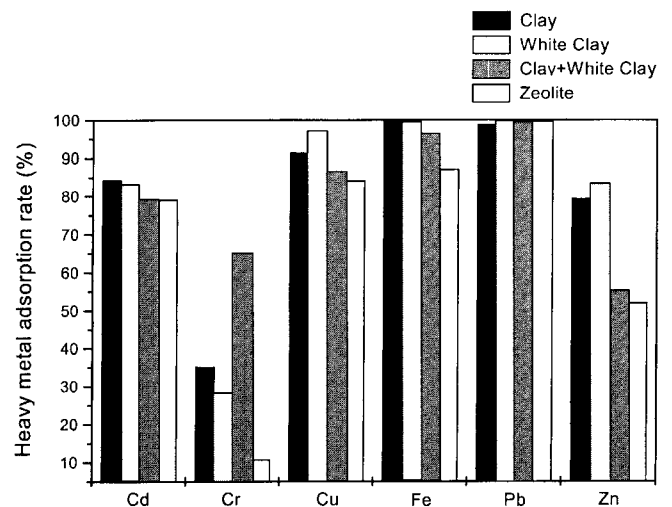


Fig. 9. Average adsorption rate of heavy metal ions in the solution of four different clay minerals.

나타내었다. 점토와 백토의 경우 초기농도 증가에 따라 점차 감소하여 평균 80% 이상의 우수한 흡착률을 보였으며 점토와 백토 혼합과 제올라이트는 5 ppm일 경우에서만 80% 정도의 흡착률을 보였고 초기농도가 증가할수록 흡착률이 30%까지 급격히 감소하였다.

Fig. 9에 각각의 중금속이온에 대한 흡착원료의 농도별 흡착률을 평균하여 평균흡착률을 도시하였다. 점토와 백토는 Cr을 제외한 모든 실험중금속에서 평균 80% 이상의 흡착률로 중금속 안정화에 매우 효과적이었으며, 점토와 백토를 혼합한 경우 점토와 백토에 비해 상대적으로 낮은 흡착률을 보이거나 특이하게도 Cr의 흡착률은 평균 65%로 다른 원료와 비교하여 2배 이상 높았으나 Zn의 흡착률은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 제올라이트는 다른 원료와 비교하여 더 낮은 값을 가졌으며 특히 Cr에서는 10% 대의 매우 낮은 평균흡착률을 보였다. Fig. 9에서 보는 것처럼 Cd, Cu, Pb, Zn 이온의 경우 점토와 백토를 혼합한 원료와 제올라이트의 흡착특성이 매우 유사하였다. Pb 4가 이온을 제외하면 모두 2가 이온으로 양이온교환능이 거의 비슷한 결과가 관찰되었다. 흡착률의 차이를 보이는 Cr 이온에 대해서는 차후 지속적인 연구가 요구되지만, 백토와 점토를 혼합함으로써 제올라이트에 비해 Cr 6가와 3가 이온이 흡착될 수 있는 흡착자리를 많이 생성한 것으로 추정된다. 실험 결과, Cr과 Zn을 동시에 효과적으로 흡착시키기는 어려우며 Cr의 흡착을 위한 별도의 공정이 요구되는 것으로 사료된다. Cr을 제외한 그 외의 중금속흡착을 위해서는 백토가 가장 효과적인 원료로 관찰되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐기물 함유 세라믹 재료의 성형과정에서 중금속의 안정화를 알아보기 위하여 고정된 pH에서 중금속 표준용액의 농도를 조절하여 점토, 백토, 점토와 백토 혼합, 제올라이트에 대한 회분식 흡착실험을 행하였다.

원료로 쓰인 점토광물들은 모두 SiO₂와 Al₂O₃가 주성분이었으며, 주 구성광물은 quartz와 장석류 이었으며 카올린 광물을 포함하고 있었다. 흡착 원료에 대해 중금속 이온의 흡착률은 주어진 초기 중금속농도의 범위에서 농도가 증가할수록 감소하였다. 점토와 백토는 Cr을 제외한 중금속이온의 흡착에 매우 효과적이었으며 Cu, Fe와 Pb에서는 95-100%의 매우 우수한 흡착률을 보였다. 점토보다는 백토가 Cr을 제외한 모든 중금속 흡착에 더 효과적이었다. 점토와 백토를 혼합한 경우, Cr 흡착에 대해 65%로 실험원료 중 가장 효과적이었으나 Cd와 Cu, Zn에서의 흡착률은 상대적으로 감소하였다. 제올라이트는 Cr을 제외한 모든 중금속에 대해서 80%의 평균흡착률로 다른 원료보다 낮은 값을 보였으며, Cr에 대해서는 10%의

매우 낮은 평균흡착률을 보였다. Cr을 제외한 그 외의 중금속흡착을 위해서는 백토가 가장 효과적인 원료로 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 산업폐기물 재활용 기술개발 사업단의 연구비(D-A-1) 지원으로 수행되었기에, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S-W. Bae, C-Y. Han, B-J. Lee and Y-B. Kwon, "Characteristics of Cement Based Solidification for Municipal Solid Waste Incineration Plant Fly Ash(in Kor.)," *J. Kor. Solid Waste Eng. Soc.*, **16** [1] 67-72 (1999).
2. J-O. Hong, S-G. Kang, K-G. Lee, Y-T. Kim, Y-J. Kim, J-H. Kim and M-S. Park, "Characteristics of Sintered Bodies Made from the System of Paper Sludge Ash-Fly Ash-Clay," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [10] 908-13 (2001).
3. R. N. Yong, A. M. O. Mohamed and B. P. Warkentin, *Principle of Contaminant Transport in Soils*(1st ed.), pp. 327, Elsevier, 1992.
4. C. W. Fetter, *Applied Hydrogeology*(3rd ed.), pp. 691, Macmillan College Pub., 1994.
5. A. Franchi and A. P. David, "Desorption of Cadmium(II) from artificially Contaminated Sediments," *Water, Air and Soil Pollution*, **100** [1/2] 181-96 (1997).
6. M. R. Reddy and H. F. Perkins, "Fixation of Zinc by Clay Minerals," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **38** 229-34 (1974).
7. N. S. Randhawa and F. E. Broadbent, "Soil Organic Matter Complexes-6. Stability Constants of Zinc-humic acid Complexes at Different pH Values," *Soil Sci.*, **99** 362-67 (1965).
8. U. C. Shukla, S. B. Mittal and R. K. Gupta, "Zinc Adsorption in Some Soils as Affected by Exchangeable Cations," *Soil Sci.*, **129** 366-70 (1980).
9. M. Kalbasi, G. J. Racz and L. A. Lowen-Rudgers, "Mechanism of Zinc Adsorption by Iron and Aluminum Oxides," *Soil Sci.*, **125** 146-50 (1978).
10. S. Kuo and A. S. Baker, "Sorption of Copper, Zinc and Cadmium by Some Acid Soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44** 969-74 (1980).
11. H. A. Elliot, M. R. Liberati and C. P. Huang, "Competitive Adsorption of Heavy Metal by Soils," *J. Environ. Qual.*, **15** 214-19 (1986).
12. W. L. Lindsay, *Micronutrients in Agriculture*, pp. 41-57, Soil Sci. Soc. Am. Inc., 1972.
13. M. A. Elashidi and G. A. O'Conner, "Influence of Solution Composition on Sorption of Zinc by Soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46** 1153-58 (1982).
14. P. I. William and J. Baham, "Adsorption of Cd(II) and Cu (II) by Na-montmorillonite at Low Surface Coverage," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47** 660-65 (1983).
15. K. F. Heyes and J. O. Leckie, "Modeling Ionic Strength Effect on Cation Adsorption at Hydrous Oxide/Solution

- Interfaces," *J. Colloid and Interface Sci.*, **47** 564-72 (1987).
16. C. P. Schulthess and C. P. Huang, "Adsorption of Heavy Metals by Silicon and Aluminium Oxide Surfaces on Clay Minerals," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54** 679-88 (1990).
 17. G. Yim and Y-W. Kim, "Adsorption Effect of Zeolite for Treatment of Heavy Metals in Wastewater(I)(in Kor.)," *J. KSWPRC Dec.*, **5** [2] 15-22 (1989).
 18. D. H. Robert, "Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper and Nickel," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48** 1050-64 (1984).
 19. B. Gozen, A. Z. Aroguz and M. Z. Ozel, "Removal of Pb (II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite," *J. Colloid and Interface Sci.*, **187** 338-43 (1997).