Research Paper

Removal of Cd\textsuperscript{2+}, Cu\textsuperscript{2+}, Pb\textsuperscript{2+}, Ni\textsuperscript{2+} in Aqueous Solution by Thermally Treated Sepiolite

Seung-Hee Hong\textsuperscript{1,2} · Seong-Jik Park\textsuperscript{1,3,*}

\textsuperscript{1}Department of Bioresources & Rural Systems Engineering, Hankyong National University
\textsuperscript{2}Department of Integrated Systems Engineering, Hankyong National University
\textsuperscript{3}Institute of Agricultural Environmental Science, Hankyong National University

(Received May 7, 2019; Revised July 4, 2019; Accepted July 11, 2019)

Abstract: Low-cost mineral silicate sepiolite was calcined at high temperature to increase its heavy metal removal efficiency. Sepiolite calcined at 950°C (S950) showed higher adsorption amount of Cd\textsuperscript{2+}, Cu\textsuperscript{2+}, Pb\textsuperscript{2+} and Ni\textsuperscript{2+} than that of sepiolite calcined at other temperature. The adsorption characteristics of mixed heavy metals onto S950 were investigated. The kinetic experiment showed that equilibrium adsorption was reached with 5 minutes of reaction. Equilibrium experimental data were better suited to Freundlich model than Langmuir model. The maximum adsorption capacities for Cd\textsuperscript{2+}, Cu\textsuperscript{2+}, Pb\textsuperscript{2+} and Ni\textsuperscript{2+} in S950 were 127.69 mg/g, 388.85 mg/g, 131.33 mg/g and 129.51 mg/g, respectively. As a result of the thermodynamic adsorption, the amount of heavy metal adsorption onto S950 increased with increasing reaction temperature. Thermodynamic analysis showed that the heavy metal adsorption onto S950 was endothermic and spontaneous reaction. The increase in ionic strength had a negative effect on the heavy metal adsorption of S950. As the dose of S950 increased, the heavy metal adsorption amount decreased but the total removal percentage of heavy metals increased. The presence of phosphate negatively influenced heavy metal adsorption to S950.

Key Words: Adsorption, Heavy metal, Ionic strength, Calcination, Sepiolite
열처리된 세피올라이트를 이용한 수용액상의 혼합 중금속(Cd\(^{2+}\), Cu\(^{2+}\), Pb\(^{2+}\), Ni\(^{2+}\))의 제거

홍승회\(^1\text{,}^{2}\) · 박성진\(^1\text{,}^{2}\text{,}^{3}\)

\(^1\)한경대학교 지형자원시스템공학과
\(^2\)한경대학교 일반대학원 환경시스템공학과
\(^3\)한경대학교 녹해환경과학연구소

요약: 저렴한 천연 규산염 광물인 세피올라이트는 중금속 제거효율을 높이기 위해서 고온에서 열처리 되었다. 950 °C에서 열처리한 세피올라이트(S950)의 Cd\(^{2+}\), Cu\(^{2+}\), Pb\(^{2+}\) 및 Ni\(^{2+}\)의 흡착량이 가장 높았다. S950의 혼합 중금속의 흡착특성을 규명하였다. 동적학적 실험은 5분 이내에 평형에 도달하였다. S950의 평형 실험 결과에 Freundlich 모델이 best fit보다 더 잘 부합되는 것으로 나타났다. S950에서 Cd\(^{2+}\), Cu\(^{2+}\), Pb\(^{2+}\) 및 Ni\(^{2+}\)의 최대흡착량은 각각 127.69 mg/g, 388.85 mg/g, 131.33 mg/g, 129.51 mg/g이었다. 열처리한 흡착의 결과, 중금속 흡착량은 반응 속도가 증가함에 따라 증가하였다. 열처리한 흡착은 S950으로의 중금속 흡착이 총합 감소하여 자발적 반응이 중금속 흡착량 감소하고 총 제거율이 증가했다. 인산염의 존재가 S950의 중금속 흡착에 부정적인 영향을 미쳤다.

주제어: 흡착, 중금속, 이온교환, 소성, 세피올라이트

1. 서론

지난 30년 동안의 통증성 중금속이 환경 및 인간으로 유입되고 축적됨에 따라 공공의 건강을 위협하고 있다.\(^8\) 중금속은 체내에 쉽게 축적되는 유해물질로써 인간에게 위해없이 매우 높다. 또한 지속성이 커져 자연환경에 노출 시 아무리 비밀일지라도, 생물체에 노출되어 급성/적중성 중독현상을 일으킨다. 유해중금속 중 카드뮴은 독성이 강하고 호흡기계의 질환을 유발하여 급성 폐렴이나 심장혈관계 질환을 유발시키고\(^9\), 무리를 파다 섭취 시 간에 축적되어 적혈구 장애의 원인이 된다.\(^3\) 납의 중독현상은 비행 및 신경 마비를 유발시키고\(^9\), 칼슘은 알레르기성 접촉 피부염\(^9\)을 일으키는 질환이다. 따라서 카드뮴, 금, 납, 니켈과 같은 유해한 중금속은 인체에 무해하도록 처리하는 것이 중요하다.

환경 오염을 일으키는 중금속 농도를 낮추기 위한 다양한 중금속 제거 기술이 연구되었다. 중금속 처리법으로는 화학음절 청정법\(^9\), 이온교환법\(^9\), 음식물부식\(^9\), 화학흡착\(^9\) 등이 있다. 산업적으로 사용되고 있는 이 방법들은 중금속의 회수가 가능한 제거가 있지만 비용이 많이 소요된다.\(^9\) 이에 비해 흡착법을 이용한 중금속 제거 방법은 저렴한 비용과, 적은 에너지 소모, 유지관리가 쉬운 장점이 있다.\(^1\) 중금속을 제거하는 데 주로 사용되는 흡착체로는 석회\(^1\), 염화리트\(^1\), 토양\(^1\)과 같은 접촉물에 대한 연구가 활발히 진행되었다.

접촉물 입자의 표면은 음전하를 되고 있어 양이온을 흡착하는 중금속 흡착에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.\(^2\) 그 중 세피올라이트(Sepiolite)는 섬유질 사출 구조를 가진 규산 마그네슘 젊도 광물로 Mg\(_{2}\)(Si\(_2\)O\(_5\))\(_n\)(OH)\(_2\)\(_(n\_6\)\(~6\)H\(_2\)\O\)의 화학식을 갖고 있다. 세피올라이트는 8면체 구조로 중금속 양이온의 이온과 결합할 수 있는 물질로 잘 알려져 있다.\(^6\) 또한, 독성이 없고, 비용이 저렴하여 경제적이다.\(^7\) 하지만 천연광물인 세피올라이트는 불순물을 다양 함유하고 있어 흡착 효율을 높이기 위해 개발이 필요하다. 흡착체의 개발을 위한 방법으로 주로 사용되는 흡착체는 무기물 합금을 증가시키고, 비표면적의 변화와 극한의 형성으로 흡착효율을 향상시킬 수 있다.\(^9\)

이에 본 연구에서는 고온에서 열처리된 세피올라이트를 이용하여 혼합 중금속 용액으로부터 Cd\(^{2+}\), Cu\(^{2+}\), Pb\(^{2+}\), Ni\(^{2+}\)의 흡착량을 조사하였다. 950 °C에서 열처리된 세피올라이트의 중금속 흡착량은 가장 높게 나타났고, 이를 이용하여 배치 실험을 수행하였다. 배치 실험은 중금속 흡착에 대한 동적
2. 재료 및 방법

2.1. 열처리를 통한 세피올라이트의 흡착특성 및 흡착실험

본 실험에서 사용된 세피올라이트는 (주)대은화학으로부터 제공받았다. 입경의 크기는 74 μm로 길염색 시료가 사용되었다. 세피올라이트의 중금속 흡착효율을 높이기 위해 열처리는 트리비니스(작동 5.5 cm, 깊이 55 cm)에서 100℃, 300℃, 500℃, 700℃, 750℃, 800℃, 850℃, 900℃, 950℃에서 4시간 동안 수행되었다. 세피올라이트를 열처리하기 전에, 질소(N₂) 가스를 주입하여 무산소 조건에서 열처리하였다.

중금속 흡착실험은 평행 흡착실험, 동역학적 흡착실험, 열적적 흡착실험, 이온강도의 영향 실험, 세피올라이트의 주입량에 따른 흡착실험 및 인산염 흡착실험이 수행되었다. 흡착조건은 세피올라이트 0.1 g와 1000 mg/L 혼합 중금속 용액 30 ml을 코니칼 튜브에 넣고 24시간 동안 25℃에서 160 rpm으로 반응시켰다. 실험에 사용된 혼합 중금속 용액은 Cd(NO₃)₂·4H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Pb(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂·6H₂O를 혼합하였고, 1 M HCl과 1 N NaOH를 이용하여 pH를 4로 맞추어 표준용액을 제조하였다. 열처리 후 중금속 제거에 가장 효과적인 950℃로 열처리한 세피올라이트(S950)를 이용하여 동적 흡착실험(kinetic sorption test), 평형 흡착실험(equilibrium sorption test) 등을 수행하였다. 동역학적 실험은 0.1 g의 S950에 혼합 중금속 수용액 1,000 mg/L의 용액의 용액에서 0.25~24 h 반응시켜 흡착량을 분석하였다. 평형 흡착실험은 0.1 g의 S950을 농도가 100 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L, 500 mg/L, 1,000 mg/L, 2,000 mg/L의 혼합 중금속 용액에 넣고 24시간 동안 교반 후 흡착량을 분석하였다. 반응온도에 따른 세피올라이트의 중금속 흡착 특성을 분석하기 위해, 15℃, 25℃, 35℃의 온도 조건에서 실험을 수행하였다. 용액의 이온강도가 중금속 흡착특성에 미치는 영향을 알아보기 위해, NaN₂Ο₃을 이용하여 0 mM, 1 mM, 10 mM 이온강도가 1000 mg/L의 혼합 중금속 용액을 제조하였다. 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g, 0.5 g의 흡착제를 이용하여 혼합 중금속 5000 mg/L 용액에 세피올라이트의 주입량에 따른 혼합 중금속의 흡착특성을 살펴보았다.

인산염 S950의 중금속 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 1,000 mg/L 농도의 혼합 중금속 용액에 1 mM과 10 mM 농도의 KH₂PO₄를 넣고 흡착실험과 동일한 조건에서 교반하였다. pH에 따른 S950의 중금속 흡착특성을 살펴보기 위하여, pH 1, 2, 3, 4 조건에서 실험을 수행하였다. 초기 pH는 1 M HCl을 이용하여 조절하였다. 검출 용액 산

2.2. 데이터 분석

동적 흡착실험(kinetic sorption test) 결과는 유사 1차 모델(Pseudo first-order model)의 유사 2차 모델(Pseudo second-order model)으로 분석하였고, 식은 아래에 나타내었다.

\[ q_t = q_e \left(1 - \exp(-k_t t)\right) \quad (1) \]

\[ q_t = \frac{t}{k \cdot q_e^e} \quad (2) \]

여기에서 \( q_t \)는 시간 t일 때의 rem액의 함량(mg/g), \( q_e \)는 평형 상태에 도달할 때의 rem액의 함량(mg/g), \( k \)는 유사 1차 반응 상수(1/h), \( k_e \)는 유사 2차 반응 상수(mg/hr)이다.

동등 흡착실험의 결과는 Langmuir (3)과 Freundlich (4) 모델을 이용하여 분석하였다.

\[ q_t = \frac{Q_m \cdot K_C \cdot C_s}{1 + K_C \cdot C_s} \quad (3) \]

\[ q_t = K_C \cdot C_s^{1/n} \quad (4) \]

여기에서 \( C_s \)는 평형상태에서의 수용액에 함유한 중금속의 농도(mg/L), \( K_C \)는 결합 에너지와 관련된 Langmuir 흡착 상수(L/mg), \( Q_m \)는 단위 질량의 rem액 당 중금속의 최대 흡착량(mg/g), \( n \)은 Freundlich 상수이다.

반응온도에 따른 흡착실험 결과는 아래의 식을 이용하여 열적적 특성을 분석하였다.

\[ \Delta C^0 = -RT \ln K_C \quad (6) \]

\[ \ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7) \]

\[ K_C = \frac{a \cdot q_e}{C_s} \quad (8) \]

여기서 \( \Delta C^0 \)는 Gibbs의 표준 자유에너지의 변화(kJ/mol), \( \Delta S^0 \)는 표준 은화도의 변화(J/K mol), \( \Delta H^0 \)는 표준 은화

\[ \Delta S^0 \]의 변화(kJ/mol), \( R \)는 기체상수(8.314 J/mol/K), \( K_C \)는 평형 상수, 그리고 a는 흡착제의 주입량(g/L)이다. \( \Delta S^0 \)와 \( \Delta H^0 \)는
식 (7)의 lnKₑ와 1/T의 관계식으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리 온도에 따른 세피올라이트의 특성 및 혼합 중금속 제거 분석

본 연구에서 사용된 세피올라이트의 열처리 온도에 따른 중금속 흡착특성을 파악하기 위하여 0℃, 100℃, 300℃, 500℃, 700℃, 750℃, 800℃, 850℃, 900℃, 950℃에서 열처리한 세피올라이트의 중금속 흡착특성을 Fig. 1에 나타내었다. 열처리하지 않은 세피올라이트의 중금속 흡착량은 Cd²⁺는 98.65 mg/g, Cu²⁺는 113.22 mg/g, Pb²⁺는 84.72 mg/g, Ni²⁺는 100.70 mg/g에서 열처리 온도가 증가함에 따라 Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺의 흡착량이 모두 증가하였다. 특히 950℃에서 열처리한 세피올라이트에서 Cd²⁺는 150.72 mg/g, Cu²⁺는 257.98 mg/g, Pb²⁺는 140.67 mg/g, Ni²⁺는 124.33 mg/g으로 가장 높은 흡착량을 나타내었다. 이 결과는 열처리하지 않은 세피올라이트에 비해 Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺의 흡착량이 각각 1.53배, 2.28배, 1.66배, 1.40배 증가하였다.

세피올라이트의 특성 분석 결과 0℃에서 950℃로 열처리 온도가 증가함에 따라서 용해된 갈슘 농도가 6.36 mg/L에서 299.59 mg/L로 증가하였다. 0℃에서 950℃로 열처리 온도가 증가함수록 갈슘의 농도가 증가되고 이는 Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺의 흡착량에 영향을 미친 것으로 판단된다. 세피올라이트와 유사한 토로마이트의 중금속 흡착은 양이온 교환, 침전, 그리고 단산염 이온과의 흡착을 통해서 이루어진다.20) Cd²⁺의 용해 중간지를 용액의 pH를 증가시켜서 침전에 의한 중금속 제거를 향상시킨다.21) 또한 Cd²⁺의 용해 중간자는 이온 교환에 의한 중금속 제거가 증가한다.22) 열처리에 따른 세피올라이트의 비표면적의 감소하고 표면에 수산기가 형성되어 둔정침(point of zero charge)이 증가한다.23) 열처리 온도 증가에 따라서 비표면적은 감소하지만, 수산기가 다양 형성되어 중금속 흡착이 용이하게 된다.

950℃로 열처리한 세피올라이트의 pH는 Fig. 1과 같이 9.61에서 12.88로 증가하였다. S950의 Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺의 높은 흡착력을 나타내는 이유는 S950의 높은 pH로 중금속의 침전을 유기하게 한다.11) 950℃에서 열처리한 세피올라이트의 혼합 중금속(Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺) 흡착량이 가장 큰 것으로 나타났으므로 950℃에서 열처리한 세피올라이트(S950)를 이용하여 추후 흡착실험을 진행하였다.

3.2. S950의 동역학적 흡착특성

반응시간에 따른 S950의 중금속(Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺) 흡착에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Table 1은 유사 1차 모델과 유사 2차 모델을 적용한 결과를 나타낸다. S950에 Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺의 흡착은 모두 반응시작 후 5분

<table>
<thead>
<tr>
<th>Table 1. Kinetic model parameters obtained from model fitting to experimental data.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Model</td>
</tr>
<tr>
<td>--------------------</td>
</tr>
<tr>
<td>Pseudo first order model</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>Pseudo second order model</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td></td>
</tr>
</tbody>
</table>
아래의 작은 시간에 평형에 도달하였다. Cd\(^{2+}\), Cu\(^{2+}\), Pb\(^{2+}\), Ni\(^{2+}\)는 \(R^2\) 값이 모두 1에 가까운 값을 나타내어 유사 1차 모델과 유사 2차 모델 모두 잘 합성한 것을 알 수 있다. 이는 입자 내 확산 또는 화학적 결합 모두 S950의 Cd\(^{2+}\), Cu\(^{2+}\), Pb\(^{2+}\), Ni\(^{2+}\) 축색에 영향을 미치는 것으로 판단된다.\(^{24,25}\)

3.3. S950의 평형 축착특성

혼합 중금속(Cd\(^{2+}\), Cu\(^{2+}\), Pb\(^{2+}\), Ni\(^{2+}\))의 평형축착실험은 Fig. 3과 같이 Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 이용하여 분석하였다. Table 2에서와 같이 Freundlich 모델에서 분배계수\((K_r)\)는 Cd\(^{2+}\)은 53.70 L/g, Cu\(^{2+}\)은 84.01 L/g, Pb\(^{2+}\)은 83.54 L/g, Ni\(^{2+}\)는 39.95 L/g이며, \(1/n\) 값은 Cd\(^{2+}\) (7.94)과 Cu\(^{2+}\) (4.46), Pb\(^{2+}\) (11.52), Ni\(^{2+}\) (5.58)에 대해서는 \(1/n\) > 0.5이므로 축착정량이 약간 결합을 나타내었다.\(^{26}\) Cd\(^{2+}\), Cu\(^{2+}\), Pb\(^{2+}\), Ni\(^{2+}\) 모두 Langmuir 모델의 \(R^2\) 값보다 Freundlich 모델의 \(R^2\) 값이 더 높게 나타나 Langmuir 모델보다는 Freundlich 모델이 더 잘 합성하여 단층축착보다는 다층축착이며로 판단된다.

Table 2. Equilibrium model parameters obtained from model fitting to experimental data.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Model</th>
<th>Parameter</th>
<th>(K_r) (L/g)</th>
<th>(1/n)</th>
<th>(R^2)</th>
<th>(Q_m) (mg/L)</th>
<th>(Kc) (L/mg)</th>
<th>(R^2)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Freundlich</td>
<td>(K_r)</td>
<td>53.70</td>
<td>7.94</td>
<td>0.9406</td>
<td>127.69</td>
<td>2.16</td>
<td>0.9298</td>
</tr>
<tr>
<td>Langmuir</td>
<td>(Q_m)</td>
<td>84.01</td>
<td>4.46</td>
<td>0.9297</td>
<td>388.85</td>
<td>56.96</td>
<td>0.8293</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>(Kc)</td>
<td>83.54</td>
<td>11.52</td>
<td>0.9454</td>
<td>131.38</td>
<td>0.0238</td>
<td>0.9377</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td>(R^2)</td>
<td>39.95</td>
<td>5.58</td>
<td>0.9616</td>
<td>129.51</td>
<td>8.72</td>
<td>0.9243</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Langmuir 모델에서는 최대축착량\((Q_m)\)은 Cd\(^{2+}\) (129.69 mg/g), Cu\(^{2+}\) (388.85 mg/g), Pb\(^{2+}\) (131.38 mg/g), Ni\(^{2+}\) (129.51 mg/g) 중 Cu\(^{2+}\)가 S950에 대해 가장 높은 축착량을 나타냈다. Langmuir 모델에서 최대축착량\((Q_m)\)은 Cd\(^{2+}\) > Pb\(^{2+}\) > Cd\(^{2+}\) > Ni\(^{2+}\) 순이었다. Langmuir 모델에서 축착량\((K_r)\)은 Cu\(^{2+}\) > Ni\(^{2+}\) > Cd\(^{2+}\) > Pb\(^{2+}\) 순이었다. 폴토정화의 중금속 단위축착량을 비교해 보면 플로와트바이트\(^{27}\)는 Cd\(^{2+}\), Pb\(^{2+}\), Ni\(^{2+}\)의 최대축착량은 각각 30.7 mg/g, 31.1 mg/g, 21.3 mg/g이고, 카오리카이트\(^{28}\)는 각각 6.8 mg/g, 11.5 mg/g, 7.1 mg/g이었다. 돌로마이트의 Cu\(^{2+}\), Pb\(^{2+}\) 축착량은 각각 0.13 mg/g, 0.11 mg/g, 벨로나이트\(^{29}\)의 Cd\(^{2+}\)의 최대축착량은 9.3 mg/g이다. 폐쇄\(^{30}\)의 Cd\(^{2+}\), Pb\(^{2+}\) 축착량은 각각 18.52 mg/g, 19.92 mg/g로 S950의 중금속 최대축착량은 다른 친연광물 축착체에 비해 높게 나타났음을 확인할 수 있었다.
Table 3. Thermodynamic parameters for Cd\textsuperscript{2+}, Cu\textsuperscript{2+}, Pb\textsuperscript{2+}, Ni\textsuperscript{2+} adsorption to S950.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Parameter</th>
<th>Cd\textsuperscript{2+}</th>
<th>Cu\textsuperscript{2+}</th>
<th>Pb\textsuperscript{2+}</th>
<th>Ni\textsuperscript{2+}</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>ΔH° (kJ/mol)</td>
<td>79.45</td>
<td>146.73</td>
<td>50.32</td>
<td>58.16</td>
</tr>
<tr>
<td>ΔS° (J/K mol)</td>
<td>280.22</td>
<td>511.44</td>
<td>168.28</td>
<td>210.71</td>
</tr>
<tr>
<td>ΔG° at 15°C (kJ/mol)</td>
<td>-1.29</td>
<td>-0.65</td>
<td>0.79</td>
<td>-2.55</td>
</tr>
<tr>
<td>ΔG° at 25°C (kJ/mol)</td>
<td>-4.09</td>
<td>-5.76</td>
<td>0.16</td>
<td>-4.66</td>
</tr>
<tr>
<td>ΔG° at 35°C (kJ/mol)</td>
<td>-6.89</td>
<td>-10.88</td>
<td>-0.47</td>
<td>-6.77</td>
</tr>
</tbody>
</table>

3.4. S950의 역학적 흡착특성

S950에 대한 혼합 중금속(Cd\textsuperscript{2+}, Cu\textsuperscript{2+}, Pb\textsuperscript{2+}, Ni\textsuperscript{2+})의 흡착에 있어 반응온도가 미치는 영향을 알아보기 위해 15°C, 25°C, 35°C 조건에서 실험을 수행하였다. 혼합 중금속의 역학적 흡착결과를 Table 3에 나타내었다. 반응온도가 증가함수록 혼합 중금속(Cd\textsuperscript{2+}, Cu\textsuperscript{2+}, Pb\textsuperscript{2+}, Ni\textsuperscript{2+})의 흡착량은 증가하는 것으로 나타났으며, 이것은 흡착반응속도를 의미한다. 혼합 중금속(Cd\textsuperscript{2+}, Cu\textsuperscript{2+}, Pb\textsuperscript{2+}, Ni\textsuperscript{2+})의 ΔG° 값이 양수이므로 흡착과정에서 고체와 용액사이의 계면에서 무질서도가 증가함을 나타낸다. 본 실험조건인 15°C, 25°C, 35°C에서의 자유에너지 값(ΔG°)는 Cd\textsuperscript{2+} (-1.29 kJ/mol, -4.09 kJ/mol, -6.89 kJ/mol), Cu\textsuperscript{2+} (-6.5 kJ/mol, -5.76 kJ/mol, -10.88 kJ/mol), Pb\textsuperscript{2+} (-2.55 kJ/mol, -4.66 kJ/mol, -6.77 kJ/mol)는 음의 값으로 본 실험조건에서 자발적인 반응을 일으킬 수 있다. Pb\textsuperscript{2+} (0.79 kJ/mol, 0.16 kJ/mol, -0.47 kJ/mol)의 경우 35°C 조건에서만 자발적인 반응으로 나타났다.

3.5. 이온강도에 따른 S950의 흡착특성

S950의 혼합 중금속의 흡착에 용액의 이온강도의 특성 및 혼합 중금속 재활용을 Fig. 4에 나타내었다. 이온강도가 0에서 10 mM로 증가함수록 혼합 중금속(Cd\textsuperscript{2+}, Cu\textsuperscript{2+}, Pb\textsuperscript{2+}, Ni\textsuperscript{2+}) 모두 흡착량이 감소하였다. Cd\textsuperscript{2+}의 경우, 이온강도 1 mM일 때 19.64%의 감소량을 나타내었고, 10 mM일 때 흡착량은 29.92% 감소하였다. Cu\textsuperscript{2+}의 경우, 이온강도 1 mM일 때 5.83%, 10 mM의 이온강도에서 7.78% 중금속 흡착량이 감소하였다. Pb\textsuperscript{2+}의 경우, 1 mM의 이온강도에서 29.89% 감소하였고, 10 mM일 때 43.05% 감소하였다. Ni\textsuperscript{2+}는 1 mM, 10 mM의 이온강도에서 각각 26.63%, 31.39% 감소하였다. Cd\textsuperscript{2+}, Cu\textsuperscript{2+}, Pb\textsuperscript{2+}, Ni\textsuperscript{2+}는 세피올라이트와 outer-sphere complex를 형성한다.\textsuperscript{38-39} 비특이적 흡착은 상태 이온과의 경쟁 흡착 때문에 이온강도의 변화에 크게 영향을 받는 것으로 보고되었다.\textsuperscript{34} 일반적으로 이온강도는 inner-sphere complex 형성에 영향을 미치지 않지만, outer-sphere complex 형태의 흡착 감소를 유도하기 때문에 중금속의 흡착량이 감소하는 것으로 판단된다.\textsuperscript{39}

3.6. S950의 주입량에 따른 흡착특성

S950의 주입량이 혼합 중금속 흡착에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 혼합 중금속 용액에 S950의 주입량을 3.33 g/L에서 16.66 g/L으로 증가함에 따라 Cd\textsuperscript{2+}의 흡착량은 187.95 mg/g에서 85.26 mg/g로 감소하였고 총 재활용율은 12.58%에서 29.26%로 증가하였다. S950의 주입량이 증가함에 따라 Cu\textsuperscript{2+}의 흡착량 467.7 mg/g에서 272.58 mg/g로 감소하였고, 재활용율은 31.18%에서 95.44%로 증가하였다. Pb\textsuperscript{2+}는 S950의 주입량이 증가함에 따라 452.4 mg/g에서 267.64 mg/g로 감소하였고, 재활용율은 30.4%에서 89.49%로 증가하였다. Ni\textsuperscript{2+}의 경우 흡착량은 122.10 mg/g에서 83.66 mg/g로 감소하였고, 재활용율은 8.28%에서 28.38%로 증가하였다. S950을 16.66 g/L 주입 시에 Cu\textsuperscript{2+}와 Pb\textsuperscript{2+}는 90% 이상 재활용할 수 있을 것으로 판단된다. S950의 주입량이 증가함에 Fig. 5(b)와 같이 흡착 후 용해된 칼슘(Ca\textsuperscript{2+}) 농도는 208.47 mg/L에서 266.35 mg/L로 증가하였다. 이를 통해 S950의 Ca\textsuperscript{2+}와 이온 교환에 의한 중금속의 흡착량은 증가\textsuperscript{23-25}로 확인할 수 있었다.

3.7. S950의 인 흡착이 중금속에 미치는 흡착특성

혼합 중금속 용액에 1 mM과 10 mM 농도의 인산염을 혼합 후 S950에 흡착한 결과를 Table 4에 나타내었다. 인산염의 농도가 높아질수록 중금속의 흡착량은 감소하는 것으로 나타났다. S950에 인산염과 중금속 용액을 혼합하여 흡착 결과 Cu\textsuperscript{2+}의 흡착량(257.98 mg/g)은 인산염 1 mM일 때 187.22 mg/g, 10 mM일 때 150.56 mg/g로 나타났다. 1 mM의 인산염 존재 시 다른 중금속 이온에 비해 Cu\textsuperscript{2+}는 27.43%로 가장 크게 감소하였고, 인산염 농도가 10 mM로 높아질 수록 41.64%로 더 크게 감소하였다.

Ca\textsuperscript{2+} 용출 실험 결과 6.36 mg/L (0°C), 6.69 mg/L (100°C), 4.98 mg/L (300°C), 4.71 mg/L (500°C), 17.32 mg/L (700°C), 120.90 mg/L (850°C), 166.17 mg/L (900°C), 299.59 mg/L (950°C)으로 나타났고, 이 중 S950의 Ca\textsuperscript{2+}이 299.59 mg/L로
로 가장 높게 용출되었다. Ca$^{2+}$이온 중가는 세피올라이트에서 탄산칼슘(calcium carbonate, CaCO$_3$) 또는 수산화칼슘(calcium hydroxide, Ca(OH)$_2$)가 혼합되어 pH를 증가시키는 것으로 판단된다.26) pH의 중가는 중금속의 침전에 의한 중금속 채커를 증가시킨다. 하지만 수용액 상태에서 수산화 셰피올라이트의 Ca$^{2+}$이온은 수산화인화(=Ca$_2$PO$_4$.2H$_2$O)을 생성하여 Ca$^{2+}$이온의 용출이 저해된다. 따라서 PO$_4^{3-}$는 CaCO$_3$ 및 Ca(OH)$_2$의 용해를 저하시키며 침전에 의한 S950의 중금속(Cd$^{2+}$, Cu$^{2+}$, Pb$^{2+}$, Ni$^{2+}$) 제거에 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다.

### 3.8. 용액의 pH가 S950의 중금속 흡착에 미치는 흡착특성

용액의 pH가 S950의 중금속 흡착에 미치는 흡착특성을 알아보기 위해 혼합 중금속 초기 용액의 pH를 다르게 조정하여 중금속 흡착특성을 알아보았다(Fig. 6). 혼합 중금속 용액의 초기 pH가 5 이상인 조건에서는 중금속의 침전이 일어나 4 이상의 pH 조건에서 흡착을 변화시키면 흡착특성을 

<table>
<thead>
<tr>
<th>pH 조건</th>
<th>Cd$^{2+}$</th>
<th>Cu$^{2+}$</th>
<th>Pb$^{2+}$</th>
<th>Ni$^{2+}$</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>pH 1</td>
<td>121.06</td>
<td>257.98</td>
<td>139.80</td>
<td>124.33</td>
</tr>
<tr>
<td>pH 2</td>
<td>110.57</td>
<td>187.22</td>
<td>121.03</td>
<td>108.46</td>
</tr>
<tr>
<td>pH 3</td>
<td>89.12</td>
<td>150.56</td>
<td>85.57</td>
<td>87.60</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Fig. 5. Effect of dosing amount of S950 on the removal of heavy metals (a) Adsorbed on heavy metal removal by dosing amount of S950 and (b) Ca concentration eluted by dosing amount of S950.

### 3.9. 결론

본 연구에서는 실험한 세피올라이트를 이용하여 혼합 중금속(Cd$^{2+}$, Cu$^{2+}$, Pb$^{2+}$, Ni$^{2+}$)의 흡착특성을 살펴보았다. 세피올라이트의 혼합 용액의 용량과 중합에 따라 혼합 중금속 제거량이 증가하였고, 950℃에서 최대의 흡착량을 나타내었다. S950의 동적이 흡착 결과 Cd$^{2+}$, Cu$^{2+}$, Pb$^{2+}$, Ni$^{2+}$ 모두 5분 만에 평형에 도달하였고, 중금속(Cd$^{2+}$, Cu$^{2+}$, Pb$^{2+}$, Ni$^{2+}$) 모두 유사 1차 모델과 유사 2차 모델 모두에 부합하는 것으로 나타났다. S950의 중금속 평형 흡착특성 결과 중금속(Cd$^{2+}$, Cu$^{2+}$, Pb$^{2+}$, Ni$^{2+}$) 모두 Langmuir 모델보다 Freundlich 모델에 잘 부합하였다. 영향학적 흡착특성 결과와 반응온도가 증가함에 따라 Cd$^{2+}$, Cu$^{2+}$, Pb$^{2+}$, Ni$^{2+}$ 모두 흡착량이 증가하여 흡착반응을 나타내었고, 35℃ 조건에서 $\Delta G^o$의 값이 음으로 자발적인 반응으로 나타났다. S950의 혼합 중금속 흡착특성은 이온강도가 증가함수로 감소하였고, S950의 주입량의 증가에 따른 모든 중금속의 흡착계 단위체중량 흡착량은 감소하였고, 모든 중금속의 총 흡착 읍은 증가하였다. 수용액의 인 존재는 S950의 중금속 흡착에 부정적인 영향을 미쳤다. S950은 높은 혼합 중금속
(Cd\textsuperscript{2+}, Cu\textsuperscript{2+}, Pb\textsuperscript{2+}, Ni\textsuperscript{2+}) 제거독성을 나타내므로 수중 흡합 중금속 제거를 위한 효율적이고 경제적인 흡착 소재로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgments

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구 재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. 2017R1D1 A1B03030649).

References

27. Gupta, S. S. and Bhattacharyya, K. G., “Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium,” J. Environ. Manag., 87,


