

폐 사과 껍질을 이용한 원전폐액중 구리 제거 특성

이성호, 안도희, 백승우, 김광락, 김용성, 정홍석
한국원자력연구소

양지원
한국과학기술원

요 약

핵주기 공정 및 원전 2차 계통 증기발생기의 화학 세정시 배출되는 액체 폐기물 및 산업 폐수등에 존재하는 구리, 우라늄, 납 및 카드뮴 등의 중금속들은 일반환경 및 공중보건상에 심각한 문제를 야기할 수 있다. 본 연구에서는 사과 주스공정에서 나오는 폐 사과 껍질을 이용하여 용액의 pH, 이온강도, 유기, 무기 ligands 존재, 및 화학적 처리등에 따른 폐수중 구리의 제거 특성에 대하여 연구하였다.

1. 서 론

국내외 급속한 산업발전의 부산물인 환경 오염은 인구증가, 산업화, 도시화의 가속화와 함께 날로 증가 추세에 있다. 특히 핵주기 공정 및 원전 2 차 계통 증기발생기 화학 세정시 발생하는 화학 폐수 및 산업 폐수 등에 존재하는 구리, 우라늄, 납 및 카드뮴등의 중금속들은 방류시 환경오염, 생태학적 영향 및 공중 보건상에 심각한 문제를 야기할 수 있다. 이에 따라, 최근 폐수, 지하수, 토양 또는 폐기물에 존재하는 중금속을 제거, 회수하는 많은 연구가 수행되고 있다. 기존의 폐수중 중금속을 처리하는 방법으로는 침전법, 산화/환원법, 흡착, 이온교환법, 전기분해법, 추출법 등이 있으며, 이 중 고농도의 중금속 이온의 처리에는 침전법 및 저농도의 중금속 이온의 처리방법으로 이온교환법이 가장 많이 사용되어지고 있다. 그러나 침전법은 중금속을 침전시키기 위하여, 많은 양의 화학 응집제가 사용되어 침전되는 슬러지 처리 등의 큰 문제점 있으며, 이온 교환법은 중금속 이온을 선택적으로 제거할 수가 있고, 또한 제거율이 우수한 장점이 있으나, 고가의 이온교환 수지를 사용하여야 하기 때문에 금속의 회수 및 재사용이 병행되지 않을 경우 다른 처리법에 비하여 비경제적이라 할 수 있다. 최근 농업 폐기물을 재이용하여 폐수중 중금속을 제거하는 많은 연구가 수행되고 있다[1,2]. Scott 등은 원자력 처리 시설에서 나오는 폐수중 Sr 을 제거하기 위하여 tobacco 및 tomato 뿌리를 흡착제로 사용하였다[2]. 본 연구에서는 사과 주스 제조 공정에서 나오는 폐 사과 껍질을 이용하여 폐수중 구리의 제거 특성을 연구하였다.

2. 재료 및 방법

실험에 사용한 흡착제는 사과주스 제조 공장에서 나오는 사과 껍질을 세척, 건조후 분쇄하여 사용하였다. 또한, 폐 사과 껍질(Apple residues)의 기계적 강도 및 중금속 처리능을 증가시키기 위하여 폐 사과 껍질을 Peska 방법에 의해 알칼리 매체에서 Phosphorous(V) oxychloride로 화학적 처리를 하여 P-AR(Phosphated apple residues) 을 준비하였다[3]. 회분식 실험에서, 먼저 시험관으로 polyethylene 재질의 15 ml 원추형 tube를 사용하였다. 실험중 중금속 용액은 Aldrich, Junsei Co.의 원자흡광분석용 1000 ppm 표준용액을 희석하여 사용하였다. 또한 용액의 pH 조절 및 이온강도를 제거하기 위하여 NaOH, HCl, 및 NaCl 등의 시약은 Sigma Chemical, 및 Alebrich Co.의 순도 99.9 %를 사용하였다. 폐 사과 껍질을 이용하여 구리이온의 제거 특성을 연구하기 위하여 먼저 200 ml 비이커에 Aldrich 사의 1000 ppm 원자 흡광분석용 표준용액을 3차 증류수로 희석시켜 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm 및 30 ppm 등의 일정한 농도의 중금속 용액을 만든 후, NaCl 으로 용액의 이온강도를 조절한 후 질소가스를 bubbling 시켜 용액내 이산화탄소를 날려 보낸다. 준비된 구리 용액을 일정량의 흡착제가 주입된 polyethylene 원추형 시험관에 10 ml 씩 취해 각각의 시험관에 주입하고, 시험관내 용액의 pH 범위가 2~12가 되도록, 산이나 염기를 적절히 첨가하였다. pH를 조절을 위해 산성용액으로 0.1 N, 1 N 및 6 N의 HCl용액을, 염기성 용액으로 0.1 N , 1 N 및 6 N 의 NaOH용액을 사용하였다. 이렇게 준비된 시험관들은 30 ℃의 항온 교반조에서 100 rpm으로 24시간 교반시킨후, 10 분 가량 원심 분리기로 원심 분리시켜 상등액만 취해 흡착평형 pH 를 측정하고 원자흡광분석기(Atomic absorption spectrophotometer) 를 이용하여 용액의 구리 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착 Kinetic

구리의 초기 농도 10 ppm 의 200 ml 용액에 흡착제로서 폐 사과 껍질 0.2 g 을 주입하여 흡착 반응을 시킨 후 시간에 따른 흡착 특성을 조사 하였다. Fig. 1 의 실험 결과에서 알 수 있듯이 거의 1 시간 이내에 흡착 평형에 도달 하였다. 이러한 현상은 폐 사과 껍질에 의한 구리 이온의 흡착은 주로 흡착제 표면 기능기(functional groups) 에 의한 구리 이온들이 정전기적 인력에 의한 착화합물 형성에 의해 이루어지므로 구리 이온들의 흡착 평형이 단시간 이내에 이루어짐을 알 수 있었다.

3.2 흡착 Isotherm

흡착 isotherm 실험은 pH 4.0, 온도 25 °C, 농도 30 ppm 의 50 ml 구리용액에 0.05 g~1.2 g 의 각각 다른 양의 흡착제를 주입함으로써 수행하였다. Fig. 2 의 실험 결과에서와 같이 실험 조건에서 껍 사과 껍질에 의한 구리 제거능은 0.17 mmol/g 인 반면, 인산화 반응을 시킨 껍 사과 껍질에 의한 제거능은 3.5 배정도 증가된 0.57 mmol/g 으로 나타났다. 이와 같은 실험 결과는 껍 사과 껍질의 화학처리로 인하여 흡착제 표면에 phosphate 기능이 새로 생겼기 때문이다. 또한 실험 결과는 Langmuir isotherm 에 잘 일치되었다. Table 1 에 다른 흡착제와의 구리이온의 흡착 제거능을 비교하였다.

Table 1. Binding Capacity of Several Biomaterials

Biomaterials	mg Cu/ g biomaterial	Source
• <i>Datura innoxia</i> *	7.2	J.R. Lujan et al.(4)
• Alfalfa sprouts*	18.0	J.R. Lujan et al.(4)
• Sphagnum peat moss*	30.4	J.R. Lujan et al.(4)
• MTW-leaves*	9.0	J.R. Lujan et al.(4)
• Visible.S <i>Cerevisiae</i> #	1.9	C.P. Huang et al.(5)
• 껍 사과 껍질	10.8	This study
• 껍 사과 껍질(화학적 처리)	36.2	This study

* : higher plant tissues, # : yeast

3.3 pH 영향

이온강도가 0.01 N NaCl인 용액에 중금속의 초기 농도를 5ppm, 10ppm, 20ppm, 및 30ppm 용액에서 각각 용액의 pH에 따른 중금속 흡착 특성에 대하여 연구하였다. 이때 사용된 흡착제의 농도는 0.01 g/ 10 ml 이었다. Fig. 3 의 실험 결과에서 알 수 있듯이, 구리 이온의 흡착 제거율은 용액중 Cu(OH)⁺ 이온이 주요 이온종으로 존재하는 pH 5 에서 부터 중금속의 흡착량이 증가하여, pH 6~pH 7.5 사이에서 최적 pH를 나타내었다. 이때의 최고 제거율은 91.2 % 로 나타났다.

3.4. 이온 강도의 영향

용액내 이온강도가 중금속 흡착제거에 미치는 영향을 연구하였다. Fig. 4 에 나타난 실험결과와 같이 0.1 N 이하의 실험 범위 내에서는 이온강도에 따른 흡착 제거율은 큰 영향이 없었다. 그러나 이온강도를 0.1 N 이상 증가시켰을 경우 구리 이온의 흡착 제거율은 크게 감소하였다. 이러한 현상은 용액의 이온강도가 증가함으로써 흡착제 표면 가까이의

전기 이중층 두께 (Double Layer Thickness)가 증가하고, 흡착제 표면 가까이에서 swamp 현상이 일어나, 구리 이온들이 흡착제 표면 기능기에 접근이 어렵기 때문이다.

3.5 Co-ion 의 영향

용액내 Ni(II) 및 Pb(II) 등의 Co-ions 들이 존재할 때의 구리 이온의 흡착제거 효율에 대한 영향을 조사하였다. Fig. 5 의 실험 결과에서와 같이 Co-ion 이 존재하지 않을 때 구리 용액의 초기 농도 10 ppm, pH 5.2 에서의 구리 용액의 제거율은 69 % 이었다. 1:1 molar농도의 Ni(II) 이온이 존재할 때 구리의 흡착 제거율은 큰 변화가 없었다. 그러나 1:10 molar농도의 Ni(II) 이온이 존재할 때 구리의 흡착 제거율은 11.6 % 감소하였다. 1:1 molar농도의 Pb(II)이온이 존재할 때, 구리의 흡착 제거율은 25 % 감소하였다. 이러한 실험 결과는 흡착제에 대한 중금속 이온들의 선택도(selectivity) 와 연관지어 설명할 수가 있다. 일반적으로 양이온 교환수지에 대한 선택도는 Ni(II)이온에 비하여 Pb(II) 이온에 대한 선택도가 훨씬 크다. 실험결과로 미루어 보아 폐 사과 껍질을 이용한 구리이온의 제거 실험에서 Ni(II) 이온에 비하여 Pb(II) 이온이 더욱 강한 경쟁 금속으로 작용하였다.

3.6 Ligands 의 영향

유기 Ligand인 EDTA(Ethylenediaminetetraacetic acid)와 무기 Ligand인 ammonia 가 존재함에 따른 중금속 흡착 제거율에 대한 영향을 조사하였다. Fig. 6 의 실험결과에서와 같이 용액내 EDTA가 존재함으로써 폐 사과 껍질에 의한 구리의 제거율이 크게 감소하였다. 이러한 현상은 EDTA가 존재할 시 구리 이온의 speciation에 의하면 pH 12 까지의 EDTA와 금속이온사이의 안정된 착화합물을 형성하여 음이온을 띄고 있어 흡착제 표면 기능기에 흡착되지 않기 때문이다. 또한 무기 Ligand인 ammonia 가 용액중 존재할 때, Fig. 6 의 실험 결과에서와 같이 pH 2~pH 7 까지는 구리 이온과 ammonia 사이의 착화합물이 형성되어 구리의 흡착 제거율이 크게 감소하였다. 그러나 pH 7 이상에서는 구리 이온과 ammonia 사이의 착화합물의 생성율이 감소하고, $Cu(OH)^+$ 이온의 양이 증가함으로써 구리 이온의 흡착 제거율이 서서히 증가하였다.

3.7 화학적 처리에 대한 영향

흡착제의 화학적 처리에 대한 구리 이온에 대한 흡착 제거율의 영향을 연구하기 위하여, 폐 사과 껍질을 Peska method 등의 방법에 의해 $POCl_3$ 으로 화학적 처리를 하였다. Fig. 7 의 실험 결과에서와 같이 $POCl_3$ 으로 인산화 반응을 시킨 흡착제 대한 구리 이온에 대한 흡착 제거율은 본래의 사과 껍질에 비해 특히 pH 2~pH 4의 낮은 pH 영역에서 높게 나타나 최고 99.2 % 의 흡착 제거율을 나타내었다 이러한 현상은 흡착제의 인산화 반응에 의해 흡착제 표면 기능기에 phosphate 표면 기능기가 생성되었기 때문이다.

4. 결론

폐 사과 껍질을 이용한 구리 이온의 제거율은 pH 에 의존적이었다. pH 6 - pH 7.5 사이에서 최적 pH를 나타내어, 최고 91.2 %의 흡착 제거율을 나타내었다. 인산화 반응을 시킨 폐 사과 껍질은 본래의 폐 사과 껍질에 비하여 특히 낮은 pH 영역(pH 2~pH 4)에서 높은 구리이온의 흡착 제거율을 나타내어, 최고 99.2 %의 흡착 제거율을 나타내었다. 주어진 실험 조건에서 폐 사과 껍질 및 인산화 반응을 시킨 흡착제의 구리 제거능은 각각 0.17 mmol/g 및 0.57 mmol/g 으로 나타나, 폐 사과 껍질의 화학적 처리로 인하여 구리의 흡착 제거능이 3.5 배 정도 증가하였다. 실험 결과로 미루어 보아 인산화 반응을 시킨 폐 사과 껍질은 폐수중 중금속 이온들을 효율적으로 제거하는 흡착제로 사용이 가능함을 알수 있다.

참고문헌

1. J. M. Randall and E.Hantala, US Patent, 3,925, 192, 1975.
2. C. D. Scott, *Biotechnol. Bioeng.*, 39, 1064-1068, 1992.
3. J. Peska et al., *Angrew. Makromol. Chem.*, 53, 73-80, 1976.
4. J.R. Lujan et al, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 12(4), 803-816, 1994.
- 5 C.P. Huang, *Wat. Res.*, 24(4), 433-439, 1990.

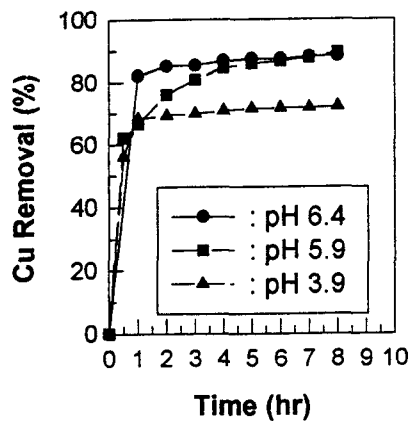


Fig.1 Kinetics of copper removal by AR

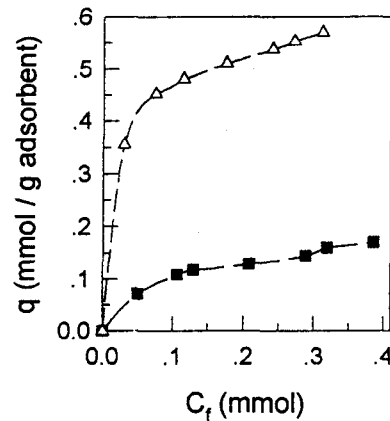


Fig. 2 Copper uptake isotherms [Cu: 30 ppm

I: 0.1 N NaCl, ■: AR, △: P-AR]

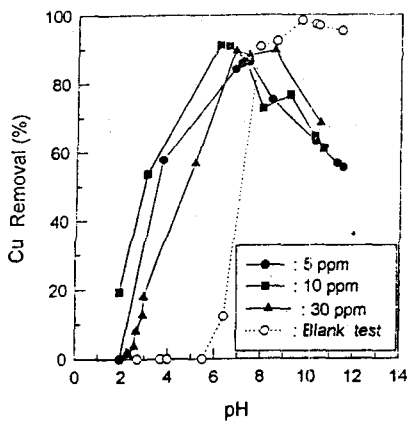


Fig. 3 Effect of pH on the removal of copper [I: 0.01 N NaCl]

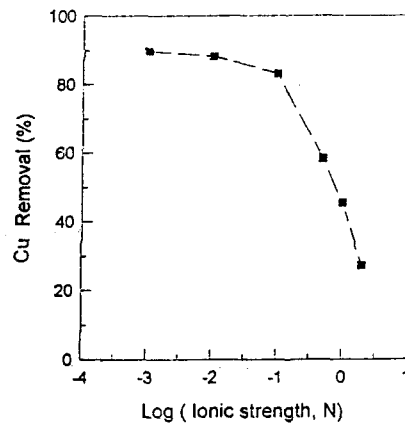


Fig. 4 Effect of ionic strength on the removal of copper [Cu: 10 ppm, pH: 6.2]

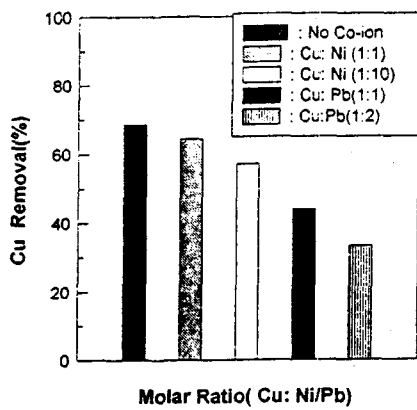


Fig. 5 Effect of co-ions on the removal of copper [Cu: 10 ppm, I: 0.1 N NaCl, pH: 5.2]

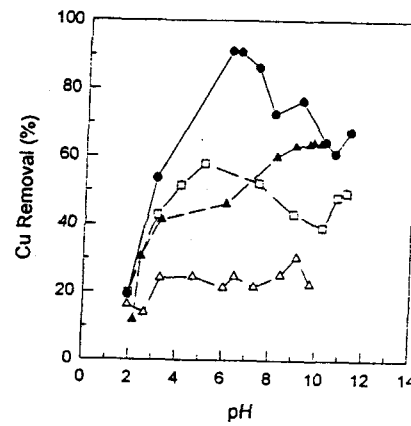


Fig. 6 Effect of ligands on the removal of copper [Cu: 10 ppm, I: 0.1 N NaCl, ●: control, □: Cu: EDTA(1:1), △: Cu: EDTA(1:10), ▲: Cu: NH₃(1:3)]

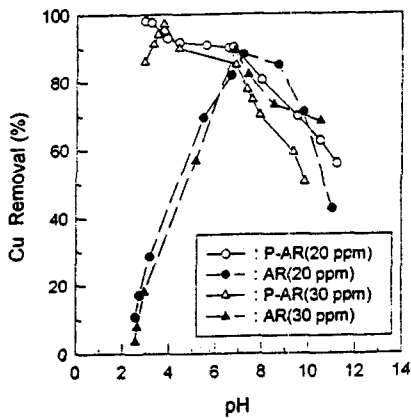


Fig. 7 Effect of chemical treatment of AR on the removal of copper [I: 0.1 N NaCl]