

제주 스코리아로부터 합성된 Na-P1 제올라이트를 이용한 고정층 반응기에서의 중금속 함유 폐수 처리에 관한 연구

감상규, 현성수^{*}, 안병준¹, 이민규²

제주대학교 환경공학과, ¹전북대학교 화학교육과,

²부경대학교 화학공학부

1. 서론

제주도에 다량 산재해 있는 스코리아는 화산이 폭발할 때 발생한 고열에서 소성된 소성체로서 흡습성이 강하고, 다공성이면서 소정의 강도를 지닌 물질로서(윤, 1991), 이의 막대한 부존자원의 활용 방안에 대하여 관심을 가지게 되었다.

이제까지 스코리아에 관한 용도로는 타일, 벽돌 등의 건축재료, 딸기나 난 등의 고품 배지물질 등 일부에 응용될 정도로 종합적인 기초 연구가 이루어지지 않았다. 따라서 이의 활용 방안으로 환경오염물질 중 중금속 제거에 응용한 결과 매우 낮은 흡착능을 보임으로(조, 1999), 이의 물리화학적 성질을 이용하여 수종류의 제올라이트를 합성하여 중금속 제거에 응용한 결과 스코리아 또는 폐수 중 중금속 등 환경오염물질 제거에 크게 활용되고 있는 천연 제올라이트에 비해 매우 우수한 제거능을 보임을 알 수 있었다(Kam 등, 2000).

본 연구에서는 스코리아로부터 합성된 제올라이트 중 중금속 제거능이 가장 우수한 동광지역에서 채취한 스코리아를 이용하여 합성된 Na-P1 제올라이트를 이용하여 폐수 중의 중금속 이온의 제거능을 고정층 반응기에서 검토하였다. 단일 및 혼합 중금속 용액에서 각 중금속의 제거능과 고정층에서 중금속 제거에 미치는 영향인자인 중금속 이온의 유입농도, 고정층의 높이, pH, 유입수의 유속 등에 따른 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 실험 방법

본 실험에 사용된 Na-P1 제올라이트는 제주도 동광지역에서 스코리아를 채취하여, NaOH 농도 1~2M, 온도 100~120℃의 반응조건에서 합성하였고, 입자 크기를 200/270 mesh의 크기로 하여 사용하였다.

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 사용하였다.

사용한 칼럼은 내경이 0.75 cm, 길이가 15 cm 되는 유리관을 사용하였고, 충전된 Na-P1 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 중금속 이온의 농도를 0.05~0.2 mmol/L로, 고정층의 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.

3. 결과 및 고찰

중금속 이온의 종류에 따른 제거능은 파과곡선에서 제거율이 90%인 점을 중금속 이온의 파과점으로 할 때 제거용량(충진된 칼럼의 단위무게당 제거된 중금속 이온의 농도)은 Pb^{2+} 가 가장 컸으며 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 감소하였다. 그리고 Bed가 완전히 포화되었을 때 중금속 이온의 제거용량은 회분식 실험에서 검토한 각 이온의 최대 이온교환량(q_{max})의 약 90% 정도 보임을 알 수 있었다.

중금속 이온 제거에 미치는 중금속 이온 농도의 영향을 유입유속 0.6 L/hr로, Pb^{2+} 의 농도를 0.05, 0.1, 0.2 mmol/L로 하여 살펴보면 파과점에서 각 농도에 대한 제거용량은 각각 0.764, 0.687, 0.536 mmol/g으로 농도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다.

Na-P1의 층높이의 영향을 유속 0.6 L/hr, Pb^{2+} 의 농도를 0.1 mmol/L, 층높이를 1.25, 2.5, 5.0 cm로 하여 살펴 보면, 파과점에서의 제거용량은 각각 0.593, 0.687, 0.704 mmol/g 이고, Bed가 완전히 포화되었을 때 제거용량은 각각 1.049, 0.996, 0.821 mmol/g으로 층높이가 증가함에 따라 파과점에서의 제거용량은 증가하였으나 bed가 완전히 포화되었을 때 제거용량은 Na-P1의 층높이가 증가함에 따라 감소하였다.

유입 원수의 pH 변화에 따른 영향을 유속 0.6 L/hr, Pb^{2+} 의 농도를 0.1 mmol/L, 층높이를 2.5 cm, pH를 3, 4, 5.3에 대해 살펴 보면 파과점에서 각각 815 BV (900 mL), 3261 BV (3600 mL), 6250 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 Na-P1의 제거 부위에서 경쟁적으로 반응하기 때문이다.

유입 원수의 유입 유속의 변화에 따른 영향을 유속 0.6L/hr, Pb^{2+} 의 농도를 0.1 mmol/L, 층 높이를 2.5 cm, 유속을 0.3, 0.6, 0.9 L/hr로 할 때 파과점에서의 제거용량은 유속이 빠를수록 제거용량이 감소하였으나, Bed의 완전포화시의 제거 용량은 거의 비슷하였다. 이는 유속이 변해도 물질수지가 같아지기 때문이다. 그러나 유속이 느릴수록 파과곡선은 밀로 깔리면서 기울기가 급격하게 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 그 원인은 유속이 느릴수록 유입수와 Na-P1와의 접촉시간이 길어지기 때문인 것으로 사료된다.

혼합 중금속 용액에서 제거능 비교를 위해 각 중금속 이온의 농도를 0.1 mmol/L로 혼합하여 유속을 0.6 L/hr, 층높이를 2.5 cm로 할 때 중금속 이온의 제거능은 단일 용액과 마찬가지로 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Mn^{2+}$ 의 순으로 감소하였다. 혼합 중금속 용액에서의 제거용량은 단일 용액의 제거용량에 비해 감소하였으며, 특히 중금속 이온의 선택성이 낮은 Mn^{2+} 은 크게 제거용량이 감소됨을 알 수 있었다. 혼합 중금속 용액에서 Pb^{2+} 가 다른 이온들에 비해 완만한 파과곡선을 보이고 있는데, 이는 다른 중금속 이온과의 경쟁 및 Na-P1 중에 이미 제거된 다른 중금속 이온과의 교환반응 때문인 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 윤정수, 1991, 북제주군 지역 기생화산(오름)에 관한 학술조사 보고서, 북제주군, 84 pp.
조영우, 1999, 제주 Scoria의 중금속 흡착특성, 제주대학교 석사학위논문.
Kam, S.K., S.S. Hyun, B.J. Ahn and M.G. Lee, 2000, Removal of heavy metals in wastewater by zeolites synthesized from Cheju scoria of Korea, Proc. 34th JSWE Annual Meeting, Kyoto, Japan, 16-18 March, p. 471.