Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 23, No. 5, 429-436, 2010

혼합수지를 이용한 과염소산 이온의 흡착 특성

박수민[1] · 전병훈[2] · 정 혁[3] · 팽기정[1,★]
[1]연세대학교 화학과, [2]연세대학교 환경공학과,
[3]숙명여자대학교 화학과
(2010. 9. 24. 접수, 2010. 10. 4. 승인)

Adsorption characterisctics of mixed resins for perchlorate ion

Sumin Park[1], Byong-Hun Jeon[2], Hyuk Jeong[3] and Ki-Jung Paeng[1,★]
[1]Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju, 220-710
[2]Department of Environmental Engineering, Yonsei Universitym, Wonju, 220-710
[3]Department of Chemistry, Sookmyung Women's University, Seoul, 140-742
(Received September 24, 2010; Accepted October 4, 2010)

요 약: 본 연구는 다양한 종류의 음이온 교환수지와 활성탄으로 구성된 새로운 혼합 수지를 과염소산 이온의 제거에 응용할 경우, 각 흡착제들이 갖는 장점으로 인한 시너지 효과를 얻을 수 있는지 조사하였다. 특히 비군사화 과정에서 발생하는 고 농도의 과염소산 암모늄용액을 대상으로 하였는데, 혼합수지 중 단일-기능기 음이온 교환수지와 활성탄의 조합에서 과염소산 이온의 흡착 효율이 향상되었다. 일반적으로는 분리된 흡착조를 이용하여 유기 오염물과 무기 음이온의 제거가 시행되는데 반해, 본 연구에서 시도한 혼합 수지를 사용할 경우 한 번에 동시 제거가 가능하여 제거과정에서 필요한 시간, 공간 및 비용을 감소시키는 효과를 얻을 수 있었다. 또한, 시료 중의 공존 음이온들에 대한 방해효과도 낮고 음이온 교환 수지에 비하여 특별한 단점이 없으며 실제시료에도 효과적으로 응용이 가능하였다.

Abstract: The present research evaluates the efficiency of mixed resins between anion exchange resin and active carbon. We expected synergic effect from advantages of both adsorbents. Especially, this research focused on the removal of high cencentrated perchlorate ion from demilitarization solution. The total amount of the adsorbed perchlorate ion is increased considerably with mixed resins between mono functional anion exchange resin and granular active carbon from a single adsorbent. Results demonstated that this process not only improve the efficiency of adsorbing perchlorate, but save the time, space and cost for treating perchlotrate waste solution, because of reducing organic contaminant removing process. The interference effects from coexisting anions are not significant and can successfully applied to real demilitarization sample.

Key words: perchlorate ion, demilitarization, ion exchange resin, active carbon, mixed resin

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)33-760-2239 Fax : +82-(0)33-760-2182
E-mail : paengk@yonsei.ac.kr

1. 서 론

과염소산 이온은 자연적으로 발생하기도 하고 인공적으로 제조할 수도 있다.[1] 과염소산 이온은 과염소산 암모늄(ammonium perchlorate: AP)의 형태로 주로 사용되는데 연료나 폭약과 혼합하여 로켓과 미사일 추진제, 총 포탄, 불꽃놀이 재료의 생산 등에 주로 사용되며 전체 산업 사용량의 90% 이상이 군사적인 목적에 사용되고 있다.[2] AP는 최근 인체에 유해한 환경오염 물질로 크게 주목 받고 있는데, 다량의 AP 흡입은 심장마비나 사망의 직접원인이 되기도 한다. 특히, 소량이라도 장기 노출 시 신장 및 갑상선 기능장애, 생식기능 장애 그리고 암을 유발할 수 있다.[3-5]

AP의 흡착 제거에는 과염소산을 선택적으로 흡착 또는 결합시키는 수지의 개발이 필수적이다. 물리적인 흡착이나 이온교환 수지가 대표적이다.[6] 이온교환수지로는 macro porous polystyrene divinylbenzene copolymer base에 3차 아민 ($-NR_3^+$)기를 갖는 type 1 또는 type 2의 강염기 음이온 교환수지가 주로 사용되는데, 황산이온이나 질산이온에 비해서 과염소산에 훨씬 큰 친화도를 갖는다.[7-11]

음이온 교환 수지는 특히 낮은 농도의 과염소산과 같은 안정한 음이온의 이온교환에 매우 유용한 것으로 알려져 있다. 그러나 비군사화 과정에서 회수한 용액 등과 같은 고 농도의 과염소산을 처리해야 하는 경우나 환경 폐수와 같이 다른 음이온들이 다량으로 섞여 있는 경우 그 효율과 선택성에서 문제가 있을 수 있다. 특히 그동안 유기고분자를 기본으로 하는 이온교환수지의 경우 낮은 농도의 과염소산을 효과적으로 처리하는데 가장 많이 응용되고 있지만 상대적으로 작은 표면적, 열적, 물리적 불안정성 그리고 생분해 등의 문제가 단점으로 지적되었다. 이런 단점을 극복하기 위해서 유기/무기 하이브리드 다공성 이온교환 화합물들이 개발되었다. 또한 최근에는 두 개의 기능기를 도입하여 선택성과 이온 교환이나 효율을 향상시키는 이중 기능기 음이온 교환수지(bifunctional anion-exchange resins)가 개발되었는데, 이중 기능기를 가지고 있는 음이온 교환 수지는 단일의 경우보다 더 넓은 범위의 이온강도를 갖는 환경에서 적용이 가능하며 도입되는 기능기를 조절함으로서 다양한 분위기에서 선택성(selectivity)과 효율(capacity)을 제고 할 수 있게 해준다. 기능기로는 목표 음이온에 대한 특별한 반응성을 갖게 하기위한 size specific 기능기를 도입하기도 하고 chain의 길이를 조절하여 각각 long chain과 short chain을 같이 도입함으로서 선택성과 효율을 높일 수 있는 것으로 보고되었다. 다만 아직 음이온교환수지의 경우 유기물, 기름, 지방질등과 같은 매우 소수성이 큰 물질들이 포함된 시료들을 사용할 경우 칼럼 내 수지 등에 흡착되어 효율이 감소되는 경우가 있다. 또한 많은 양의 시료를 처리하거나 시료 중 과염소산의 양이 많은 경우 이온교환 기능이 포화되어 이를 재생해야 될 필요가 발생하게 되는데 재생이 어려운 단점이 있다. 또한 흡착량에 비해 상대적으로 고가인 문제점도 있다.

이온교환 수지이외에도 다양한 유무기 흡착제들이 사용되는데, 입자 형태의 활성탄(granular active carbon)은 수처리에서 넓은 표면적과 뛰어난 흡착 능력으로 특히 물에 용해도가 낮은 비극성 또는 입자성 오염물질을 효과적으로 제거하는 매우 저렴한 방법으로 알려져 있다. 다만 수용성 무기 이온들에 대해서는 상대적으로 흡착 효율이 낮은 것으로 알려져 왔다. 그러나, 과염소산은 무기 이온 중에서 물에 용해도는 높지만 반면에 상대적으로 소수성이 높은 음이온으로 활성탄에도 어느 정도 흡착 효율을 나타낸다. 또한, 최근에는 활성탄 표면에 양이온을 띈 기능기를 많이 심어놓으면 과염소산의 흡착 효율을 크게 높일 수 있다고 알려져 있다. 즉 개선된(modified) 활성탄 또는 꼬리달린(tailored) 활성탄을 이용하는 경우이다. 이 경우 보통 활성탄를 강력한 양이온을 띄는 유기 단량체나 철 이온을 preload 시키거나 surfactant를 흡착시켜 사용하기도 한다. 다만 아직 상대적으로 흡착효율이 낮고 극성이 너무 높은 물질들은 활성탄이나 modified 활성탄으로는 잘 제거가 되지 않는 문제가 있다.[12]

따라서 본 연구에서는 다양한 종류의 수지와 활성탄 등을 혼합하여 과염소산 이온의 제거에 응용할 경우, 각 흡착제의 장점으로 인한 시너지 효과를 얻을 수 있는지 조사하였다. 특히 본 연구는 비군사화 과정에서 발생하는 고 농도의 AP 용액을 대상으로 하였는데, 대부분의 음이온교환수지와 활성탄의 조합에서 50% 이상의 흡착 효율이 향상된 결과를 얻었다. 또한 항시 2개의 연속된 흡착 조를 이용하여 유기 오염물과 무기 음이온의 제거가 시행되었는데 혼합 수지를 사용할 경우 한번에 동시 제거가 가능하여 제거과정에서 필요한 시간, 공간 및 비용을 감소시키는 효과를 얻을 수 있다. 공존 음이온에 대한 방해효과도 작고 음이온 교환 수지에 비하여 특별한 단점이 없으며 실제시료에도 효과적으로 응용이 가능하였다.

2. 실 험

2.1. 시약

실험에 사용된 모든 용액은 ACS 등급의 표준시약과 Human corporation 사 증류수 제조기의 3차 증류수를 이용하여 만들었다. Sodium perchlorate와 sodium sulfate 표준물질은 Sigma-Aldrich 사(St. Louis, USA)로부터 구입하였으며, sodium nitrate표준물질은 Kanto 사(Kagaku, Japan)의 것을 사용하였다. 작업 표준용액은 증류수에 녹여 농도를 1000 μg/mL로 만들어 상온 보관 하였고, 필요에 따라서 이 용액을 희석하여 사용하였다. 용액의 pH 조절을 위하여 Duksan pure chemical 사(Ansan, Korea)의 hydrochloric acid와 Fluka사(Seelze, Germany)의 ammonium hydroxide를 사용하였다. 이동상 용매를 만들기 위한 sodium hydroxide는 Sigma-aldrich사의 것을 사용하였다. 비군사화 과정에서 얻어진 ammonium perchlorate 실시료는 국방과학연구소로부터 받아 실험하였다.

2.2. 흡착제 및 장치

Perchlorate 이온의 흡착을 통한 제거를 위하여 활성탄과 이온교환수지를 사용하였다. 활성탄은 Norit 사의 GAC 1240,ROW 0.8 SUPRA 그리고 HDC의 시료 등 세 가지 종류를 사용하였으며, 이온교환수지는 LANXESS사(Leverkusen, Germany)의 Lewatit monoplus M500, Rohm & Hass사(Philadelphia, PA, USA)의 Amberlite IRA-410을 사용하였고, Purolite사(Bala Cynwyd, PA, USA)의 A520E와 A530E를 사용하였다. 흡착제는 겉 표면의 불순물을 제거하기 위하여 soxhlet extraction 장치를 통하여 *Table* 1과 같은 조건으로 세척하였으며, 세척 후 이온교환수지의 경우 shipping anion (Cl^-)을 OH^- 으로 교체해 주기 위하여 35 mM NaOH 400 mL에 해당 이온교환수지를 20 g을 넣고 상온에서 100 rpm으로 20 분간 반응시켜 주었다. 건조 후 막자사발을 이용하여 갈아준 뒤에 M&L Testing Equipment사의 standard testing sieve (Calgary, Canada)를 이용하여 200-250 mesh에 해당하는 입자크기를 가진 것만 선별하여 실험에 사용하였다. 흡착제에 대한 이온의 흡착 효율을 높이기 위하여 사용된 shaker는 IKA사(Staufen, Germany)의 VXR vibration shaker를 사용하였으며, perchlorate 용액의 pH를 조절하기 위해서 Mettler toledo사(Greifensee, Switzerland)의 pH meter를 사용하였다.

Table 1. Cleaning solvents and time of each of adsorbents

Absorbent	Solvent	Cleaning time
Activated carbon	Acetone-methanol-water	12 hours
Ion exchang resin	Water	12 hours

2.3. 이온크로마토그래피 분석조건 및 검정곡선 작성

Perchlorate 이온의 농도는 Dionex사(Sunnyvale, Cal, USA)의 DX-300 이온크로마토그래피를 사용하여 분석하였다. 컬럼은 Dionex사의 IonPac AG16 보호 컬럼(내경 4 mm, 길이 50 mm)과 IonPac AS16 분석 컬럼(내경 4 mm, 길이 250 mm)을 연결하여 사용하였으며, suppressor는 Dionex사의 ASRS 300 4-mm이었다. 이동상 용매는 35 mM NaOH를 등용매 조건하에 1 mL/min 유속으로 흘려주었으며, 시료 주입량은 500 μL이었다. 검정곡선을 작성하기 위하여 blank, 0.5, 1, 10, 30, 50 μg/mL이 되도록 sodium perchlorate 표준용액을 준비하여 크로마토그램을 얻은 후 검정곡선을 작성하였다.

2.4. 실험방법

2.4.1. 교반 시간에 따른 흡착 량

Perchlorate 이온의 흡착 효율을 조사하기 위하여 사용한 흡착제 A530E 교환수지의 양은 0.005 g으로 일정하게 유지하며, 그 안에서 교반시간을 변화 시켜 주었다. 흡착제 0.005 g당 spiking 한 sodium perchlorate 표준용액의 농도는 실시료 ammonium perchlorate와 동일한 pH 조건인 pH 7.2의 30 μg/mL이었으며 부피는 50 mL으로 흡착 반응이 일어나게 하였다. 흡착 량은 다음 식 (1)로 구하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

여기서 q_e는 흡착량(단위 mg/g)이고 C_0와 Ce는 초기 및 교반 후 과염소산의 농도이다. V는 시료의 부피(50 mL)이고 m은 흡착체의 양(0.005 g)이다.

2.4.2. pH에 따른 흡착 량 비교

pH의 변화에 따른 흡착 량의 변화를 알아보기 위하여 pH 3-9까지 pH를 변화시켜준 sodium perchlorate 용액을 흡착제 A530E 교환수지의 양 0.005 g에 적용하여 흡착효율을 알아보았다. 이 때 sodium perchlorate 표준용액의 농도는 30 μg/mL이었으며 부피는 50 mL으로 30분의 교반을 거쳐 흡착 반응이 일어나게 하였다.

2.4.3. 활성탄과 이온교환수지의 혼합비에 따른 흡착량 비교

Perchlorate 이온의 흡착 효율을 batch system으로 조사하기 위하여 활성탄과 이온교환수지를 혼합한 혼합흡착제의 총 량을 0.005 g으로 일정하게 유지하며, 그 안에서 혼합비를 변화 시켜 주었다. 각 활성탄과 이온교환수지를 종류별로 다양한 혼합비로 혼합하여 최적의 흡착효율을 나타내는 조합을 알아보았다. 이때 spiking 한 sodium perchlorate 표준용액의 농도는 실시료 ammonium perchlorate와 동일한 pH 조건인 pH 7.2의 30 μg/mL이었으며 부피는 50 mL로 30분 동안 shaking하여 흡착 반응이 일어나게 하였다.

2.4.4. 방해이온이 공존할 때 흡착 량 비교

Chloride(Cl^-), nitrate(NO_3^-) 그리고 sulfate (SO_4^{2-}) 이온 등이 perchlorate(ClO_4^-)이온과 함께 공존 할 때와 상기 이온이 존재하지 않을 때의 흡착 량을 비교하였다. 모든 용액에서 perchlorate 이온의 농도는 30 μg/mL으로 일정하게 유지하고, 방해이온의 농도는 15, 60, 100, 300 그리고 500 μg/mL으로 증가 시켜주었다. 나머지 실험 조건은 2.4.3과 동일하다.

2.4.5. 실시료에의 적용

실제 폐 로켓을 분해할 때 방출되는 ammonium perchlorate 실시료 용액에 sodium perchlorate 표준용액으로 최적화한 조건을 적용시켜 보았다. 약 10% 정도의 고농도 실시료의 pH를 측정하여 유사한 pH 7.2를 갖는 증류수로 희석하여 30 ppm의 농도를 만들어 흡착 량을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 교반 시간과 농도 조건

본 연구에서는 batch system을 이용하여 수지의 최대 흡착 량을 조사하였다. 즉, 과염소산 표준 용액과 수지를 시료 병에 같이 넣고 일정시간 교반한 후 흡착된 과염소산 이온의 양을 측정하여 최적의 교반 시간을 확정하였다. 본 연구에서는 이중 기능기 음이온 교환수지인 Pulolite A530E (이후 530)를 사용하였다. 결과는 *Fig.* 1에 있다. 일반적으로 이중 기능기 교환수지의 장점은 빠른 흡착 kinetic에 있는데, 결과도 530 수지의 흡착은 매우 빠르게 진행되는 것으로 관찰되었으며, 본 연구의 실험 조건에서 이미 10분이면 평형에 도달하였다. 다만 pH가 낮은 경우 흡착 속도가 늦어지는 경향이 있어 본 연구의 모든 교반 시간은 30분으로 하였다(*Fig.* 1).

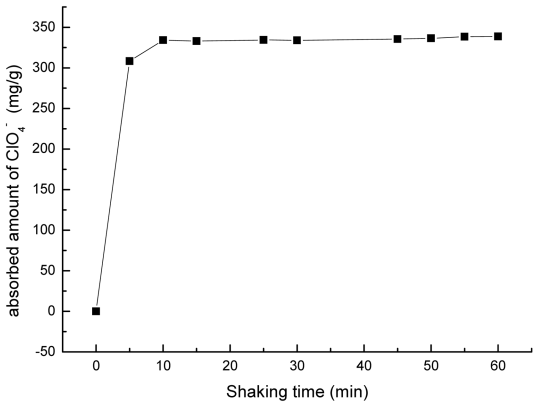

Fig. 1. Effect of contact time on adsorption of Purolite A530 (temperature = 25°C, Purolite A530E dose = 0.005 g, pH=7.2).

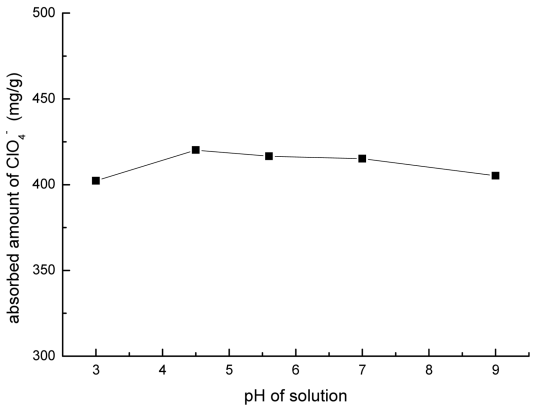

Fig. 2. Effect of pH on adsorption of Purolite A530 (temperature = 25 °C, Purolite A530E dose = 0.005 g, contact time = 30 min).

3.2. pH 조건

본 연구에서는 pH 3에서 9까지 최소한 10개 이상의 point에서 흡착 량을 조사하였다. 결과는 *Fig.* 2에 있다. 그림에서 보는 바와 같이 530은 pH 4에서 9사이에서는 흡착 량의 의미 있는 큰 변화를 보이지 않았다. 아마 과염소산이 강산이라 상기의 pH 조건에서 모두 protonated 되어 있는 상태이고 수지의 최적 pH 조건과도 일치하여 큰 변화가 없는 것으로 생각된다. 다만 비군사화 과정으로 수거된 AP 용액의 pH가 7.2이므로 본 연구에서는 모든 시료의 pH를 7.2로 조정하였다. 시료의 pH는 0.1 M NH_4OH를 소량 첨가하여

조정하였다(*Fig.* 2).

3.3. 이온교환 수지와 활성탄 흡착제의 과염소산 흡착 량

사용한 이온 교환 수지들은 이미 과염소산 이온의 흡착제거에 좋은 결과를 보인다고 보고된 수지들이다. 이들 중 530의 경우는 이중 기능기 음이온 교환수지이고, Lewetit monolus M500 (이후 500), Amberlite IRA 410 (이후 410)과 520은 단일 기능기 음이온 교환 수지이다. 각 수지에 대한 과염소산 이온의 흡착량은 *Table* 2에 정리 하였다.

이미 3.1에서 언급한 바와 같이 이중 기능기 수지인 530은 흡착속도가 더 빠른 장점을 보인 바 있다. 그러나 batch 실험에서는 충분한 흡착 시간이 주어진 상태이므로 이와 같은 장점은 잘 나타나지 않았고 오히려 단일 기능기 수지인 수지들의 흡착력이 더 좋은 것으로 조사 되었다. 이는 단일 기능기 대부분이 long chain 이므로 같은 양의 기능기가 있을 경우에 long chain의 비율이 높은 단일 기능기 수지가 더 좋은 흡착력을 보일 것으로 판단한 것과 실험 결과가 일치하였다. 단일 기능기 수지사이에는 520 ≈ 500 > 410의 흡착되었으나 그 차이는 매우 작았다.

활성탄은 기능기를 도입한 과염소산용이 아닌 일반 유기물 제거용 활성탄인 GAC 1240 (이후 GAC), ROW 0.8 SUPRA (이후 ROW) 그리고 HDC를 이용하여 흡착 량을 조사하였다. 그 이유는 혼합 수지에서 활성탄의 역할을 비군사화 과정에서 발생하는 유기 오염물의 제거 및 이중 기능기 수지에서의 short chain 대역으로 생각했기 때문이다. 결과는 *Table* 2에 나타내었다. 본 실험에서 사용한 활성탄들의 과염소산 흡착 량은 이온교환수지의 8분의 1 정도였으며, HDC > ROW > GAC의 순서로 흡착되었다. 이 역시 활성탄 간의 흡착 량의 차이는 크지 않았다.

Table 2. Absorbed amount of perchlorate by single adsorbents

	Name	Absorbed amount (mg/g)
Activated carbon	Norit GAC 1240	22.3
	Norit ROW0.8SUPRA	23.2
	Norit HDC	27.3
Ion exchange resin	Lewatit monoplus M500	155.07
	Amberlite IRA-410	141.15
	Purolite A520E	155.31
	Purolite A530E	121.98

3.4. 혼합 수지의 과염소산 흡착 량

서론에서 언급한 바와 같이 이중 기능기 이온교환 수지를 사용하면 선택성과 흡착 시간을 단축할 수 있다고 보고되었다. 다만 값이 상대적으로 비싼 것이 문제점이란 보고가 있었다. 또한 본 연구실에서는 화학적으로 개선된 수지와 활성탄의 혼합 수지를 이용하여 염화 phenol류의 흡착 량을 크게 향상 시켰다는 보고가 있었다.[13] 또한 비군사화 과정에서 회수된 AP 용액에는 폭약류, 안정 제등 다양한 유기 오염물이 공존하기 때문에 이를 제거하기 위해서는 별도의 활성탄층의 통과가 필수적이라는데도 착안하였다. 즉, 혼합

Table 3. Absorbed amount of perchlorate by mixed adsorbents as mixed adsorption and separated adsorption (unit: mg/g)

	Mixed adsorption				Separated adsorption
	4 : 6	5 : 5	6 : 4	7 : 3	6 : 4
GAC1240 + (A)	256.21	210.86	173.23	142.81	154.12
GAC1240 + (B)	235.30	186.93	164.17	121.84	151.54
GAC1240 + (C)	235.48	190.08	159.94	131.13	138.62
GAC1240 + (D)	153.33	118.87	93.53	77.97	96.62
ROW0.8SUPRA+(A)	266.54	223.28	191.05	139.64	154.12
ROW0.8SUPRA+(B)	216.11	201.29	164.28	126.58	151.54
ROW0.8SUPRA+(C)	221.64	188.11	153.87	149.88	138.62
ROW0.8SUPRA+(D)	134.04	124.80	87.09	72.61	96.62
HDC + (A)	284.10	246.41	187.81	136.05	154.12
HDC + (B)	245.29	188.13	159.93	113.74	151.54
HDC + (C)	254.31	234.44	182.74	132.66	138.62
HDC + (D)	182.76	119.88	110.08	75.96	96.92

(A): Lewatit monopius M500, (B): Amberlite IRA-410, (C): Purolite A520E, (D): Purolite A530E

수지를 이용하여 유기 오염물과 과염소산 이온을 동시에 제거하면 처리에 필요한 시간과 공간 및 비용을 크게 줄일 수 있을 것으로 판단하였다.

실험은 역시 batch system에서 진행 하였는데 수지를 혼합한 경우(혼합 흡착)와 같은 양의 수지를 이용하여 먼저 활성탄을 이용하여 흡착을 시도하고 여과지를 이용하여 활성탄을 제거한 후 다시 이온교환 수지와 흡착한 결과(분리 흡착)를 모두 표에 실었다. 또한 다양한 수지들이 혼합비에서도 실험을 진행하였다. 혼합수지에 의한 과염소산 이온의 제거 정도는 *Table* 3에 정리하였다.

표에서 보는 바와 같이 실제적으로 과염소산의 흡착 량은 단일 수지나 활성탄을 사용하였을 때와 비교하였을 때 크게 증가하였다. 또한 이온교환 수지의 양이 많은 경우(예: 활성탄 4 : 이온교환수지 6)에 흡착량의 증가가 더 많았다. 수지 중에는 500이 활성탄 중에서는 HDC가 가장 큰 시너지 효과를 보였다. 예상한 대로 이중 기능기 수지인 530의 경우 흡착 량의 증가가 거의 없었다. 또한 이는 분리 흡착보다 혼합 흡착의 경우에 더 큰 흡착 량을 보이는 것과도 일치한다. 이 때 역시 530의 경우 소폭 흡착 량의 감소가 관찰된다. 즉, 이와 같이 혼합 수지에서 과염소산 이온 흡착 량의 증가는 복합 기능기 효과에 의한 시너지 효과가 가장 큰 것으로 판단된다. 같은 농도의 용액에서 상대적으로 흡착제의 양이 작으면 흡착 량이 증가하는 것을 감안한 실험 결과와 비교하여도 매우 큰 폭의 흡착 량 증가는 이례적으로 주목할 만하다. 특히, 이와 같은 흡착 량의 증가는 또 이온교환수지들 간의 혼합 실험에서는 흡착 량의 증가가 거의 없는 결과로 볼 때 활성탄 혼합에 의한 시너지 효과로 예상해 볼 수 있다. 이외에도 전체적인 흡착제의 소수성 증가 혹은 매우 작은 크기의 활성탄 첨가로 mass transfer의 개선 등의 여러 가지 이유도 있을 것으로 예측된다. 다만 보다 정확한 원인 규명은 추가 실험이 필요할 것으로 생각된다.

3.5. 공존 음이온의 과염소산 흡착 량에 미치는 영향

일반 환경 시료에는 과염소산 이온 이외에 다양한 음이온들이 다량 존재 하므로 정량적인 흡착을 위해서는 방해 이온의 효과가 최소화 되어야 한다. 다만 미사일 추진체의 비군사화 과정 등에서 수거된 용액에는 방해 음이온은 거의 존재하지 않는 것으로 생각된다. 다만 소량의 chloride (Cl^-), nitrate (NO_3^-) 그리고

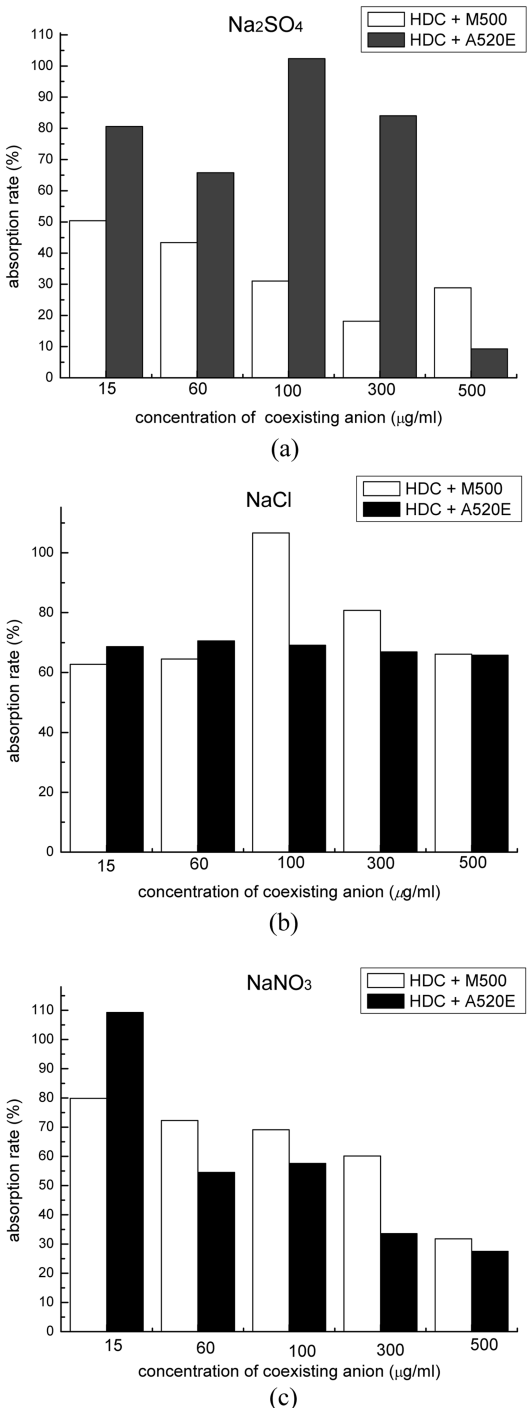

Fig. 3. Effect of different concentration coexisting anions on perchlorate adsorption on HDC+Lewatit monoplus M500 and HDC+Purolite A520E. (a) sulfate anion; (b) chloride anion; (c) nitrate anion (temperature = 25 °C, total adsorbent amount = 0.005 g, mixed ratio = 5:5, contact time = 30 min, pH = 7.2).

Table 4. Adsorbed amount of perchlorate in sodium perchlorate standard solution and ammonium perchlorate real sample

Sodium perchlorate		Ammonium perchlorate	
Adsorbent	Adsorbed amount (mg/g)	Adsorbent	Adsorbed amount (mg/g)
GAC1240 + (A)	219.53	GAC1240 + (A)	262.53
GAC1240 + (B)	196.32	GAC1240 + (B)	205.98
GAC1240 + (C)	173.07	GAC1240 + (C)	256.52
GAC1240 + (D)	110.96	GAC1240 + (D)	151.07
ROW0.8SUPRA + (A)	196.48	ROW0.8SUPRA + (A)	292.15
ROW0.8SUPRA + (B)	174.99	ROW0.8SUPRA + (B)	247.68
ROW0.8SUPRA + (C)	193.34	ROW0.8SUPRA + (C)	259.43
ROW0.8SUPRA + (D)	128.21	ROW0.8SUPRA + (D)	170.63

(A): Lewatit monopius M500, (B): Amberlite IRA-410, (C): Purolite A520E, (D): Purolite A530E

sulfate (SO_4^{2-}) 이온 등이 공존할 가능성은 충분히 있을 것으로 판단되어 이들 이온에 대한 방해 효과를 조사하였다. 실험한 음이온 중 염소이온은 HDC+500이나 HDC+520에서 모두 거의 방해를 받지 않았다. 즉 음이온의 양을 증가시켜도 과염소산 흡착 량의 변화가 거의 없었다. 그러나 질산 이온은 과염소산의 흡착 량이 방해이온의 농도가 증가됨에 따라 크게 감소되는 경향을 보여 500 μg/mL의 질산이온의 공존할 때(과염소산 이온의 약 16.7배), HDC+520의 경우 최초 흡착 량의 30 %까지 감소하였다. 또한 HDC+500의 경우도 흡착 량이 절반 이하로 감소하였다. 황산의 경우도 영향을 받았으나 질산만큼 크지 않았다. 이는 질산과 황산이 모두 과염소산과 같이 산소를 다량으로 가지고 있어 같은 흡착 기전을 보이기 때문에 방해가 나타나는 것이며, 황산은 -2가로 그 효과가 질산에 비해 낮은 것으로 생각된다. 다만 비군사화 과정 등에서 수거된 용액에 존재하는 방해 음이온의 농도는 매우 낮을 것으로 판단되어 과염소산의 흡착에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다(*Fig.* 3).

3.6. 실제시료에의 적용

예비 실험에서는 30 μg/mL의 표준 시료를 가지고 실험하였다. 따라서 혼합 수지들이 실제 비군사화 과정에서 수거된 실제 시료에는 다양한 유기 및 무기 물질이 공존 된 상태로 이 시료에서도 같은 흡착 량 증가 효과를 보이는지 조사하였다. *Table* 4에 각각의 활성탄과 이온교환수지 조합(5:5)에 따라서 sodium perchlorate와 ammonium perchlorate 실시료에서 perchlorate 이온의 흡착 량을 나타내었다. 각 혼합 수지에 따라 ±10%의 차이를 보였으며 이는 혼합 수지가 표준 시료와 마찬가지로 실제 시료에서도 응용이 가능한 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 종류의 수지와 GAC등을 혼합하여 과염소산 이온의 제거에 응용할 경우, 각 흡착제의 장점으로 인한 시너지 효과를 얻을 수 있는지 조사하였다. 특히 본 연구는 비군사화 과정에서 발생하는 고 농도의 AP 용액에 적용 할 수 있는지 조사하였다. 실험 결과

1. 단일 기능기 음이온교환수지와 활성탄의 조합에서 과염소산 이온의 흡착 효율이 크게 향상된 결과를 얻었다(HDC+500이 가장 좋은 결과를 보임).
2. 이온교환 수지 중 이중 기능기 이온교환 수지의 경우는 흡착 효율 향상이 거의 나타나지 않았다.
3. 항시 분리 된 흡착 조를 이용하여 유기 오염물과 무기 음이온의 제거가 시행되었는데 혼합 수지를 사용할 경우 한 번에 동시 제거가 가능하여 제거과정에서 필요한 시간, 공간 및 비용을 감소시키는 효과를 얻을 수 있다.
4. 공존 음이온에 대한 방해효과도 작고, 기존의 음이온 교환 수지에 비하여 특별한 단점이 없었다.
5. 실제시료에도 효과적으로 응용이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 한국 국방과학기술 연구원 기초 연구과제(2008) 지원에 의하여 진행되었다.

참고문헌

1. R. W. Gullick, M. W. LeChevallier and *T. S.* Barhorst, *J. AWWA.*, **93** (1), 66-77(2001).
2. ITRC (Interstate Technology Regulatory Council), (2005).

3. NRC-National Academy of Science, *The National Academies Press*. (2005).
4. Z. Li, F. X. Li, D. Byrd, G. M. Deyhle, D. E. Sesser, M. R. Skeels and S. H. Lamm, *J. Occup. Environ. Med.*. **42**, 200-205(2000).
5. K. S. Crump and J. P. Gibbs, *Environ. Health Perspect.*, **113**, 1001-1008(2005).
6. B. Gu, G. M. Brown and C. C. Chiang, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6277-6282 (2007).
7. Perchlorate Treatment Technology Update, *EPA 542-R-05-015* (2005).
8. E. N. Coppola, *Global Demil Symposium.*, **may 17** (2007).
9. B. E. Logan, *Environ Sci. Technol*, **35**, 482A-487A (2001).
10. GAO (U.S. Government Accountability Office). *Perchlorate: A system to track sampling and cleanup results is needed.* GAO-05-462 (2005).
11. M. Y. Rusanova, P. Polášková, M. Muzika and W. R. Fawcett, *Electrochim. Acta.*, **51**, 3097-3101(2006).
12. R. Parette and F. S. Cannon, *Water Res.,* **39**, 4020-4028 (2005).
13. M.-W. Jung, K.-H. Ahn, Y.H. Lee, K.-P. Kim, J.-S. Rhee, J. T. Park and K.-J. Paeng, *Microchemical J.,* **70**(2), 123-131(2001).