

산업부산물을 이용한 중금속 제거효율에 관한 연구

권용삼 · 이기호 · 박준범 · 이상훈* · 박종범**

서울대학교 지구환경시스템공학부 · 한국환경기술진흥원* · (주) 대림산업**
(e-mail: neoflag@hotmail.com)

<요약문>

Environmental pollution problems due to the wastes from various industrial facilities and activities have become a serious issue. The specific problem associated with heavy metals in the environment is their accumulation in the food chain and their persistence in nature. Present work investigates the possible uses of by-products for the removal of heavy metal ions. Heavy metals used in these studies were cadmium, lead and copper. Experiments were conducted with by-products such as oyster shell and fly ash to evaluate their sorption characteristics. The results of the study indicate that oyster shell can be properly used as an adsorbent for heavy metals because of its outstanding removal rate.

Key Words : Sorption, Heavy metal, Byproducts, Oyster shell, Fly ash.

1. 서론

토양이나 폐수 중에 존재하는 중금속은 인체에 축적될 뿐만 아니라 소량으로도 다양한 생명체에게 치명적인 영향을 미칠 수 있다. 이들 중금속에 의한 오염은 잠재적인 오염원으로 생태계에 지속적인 영향을 미친다. 이제까지 이들 중금속은 대부분 화학침전법, 이온교환법, 활성탄을 이용한 흡착 등을 통한 제거가 많이 연구되어져 왔으나 경제적인 면에서 적합하지 못하였다. 또한, 산업 활동을 통해 필연적으로 발생하는 부산물(대부분 폐기물)들의 적절한 처리 방법에 대해서도 연구가 이루어지고 있으나, 그 생산량이 방대하여 대부분은 처리되지 못한 채 방치되고 있어, 이차오염의 위험성이 현존하고 있다.

대표적인 어업계부산물인 굴폐각은 남해 청정 해역에서 대량으로 발생하고 있지만 대부분은 처리하지 못하고, 야적되고 있어 악취뿐만 아니라 인근 해역을 오염시키는 등 많은 문제점을 야기하고 있다. 화력발전소에서 대량 발생하는 석탄회는 매년 443만 톤(2000년도 기준)이 발생하며 이 중 54.6%인 242만 톤이 건설재료 등으로 재활용되고 나머지는 슬러리 화하여 회사장(Ash Pond)등에 매립되고 있다. 그러나 회사장에 폐기 매립된 석탄회는 인근 지역으로 비산되어 주변 환경을 오염시키거나 침출에 의하여 인근 토양 및 수질을 오염시킬 수 있어 대책 마련이 시급하다.

본 연구는 대표적인 산업부산물인 굴폐각과 플라이애쉬를 환경오염정화에 활용하기 위한 방안을 목적으로 하고 있다. 환경적 측면과 경제적 측면에서 산업폐기물인 굴폐각과 플라이애쉬를 중금속 이온 제거제로 활용하기 위한 효율적인 처리방안을 제시하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 굴패각과 플라이애쉬는 각각 경남 통영과 충남 태안화력발전소에서 구입하였다. 굴패각은 10번체(2mm)를 통과한 시료를 사용하였고, 플라이애쉬는 화력발전소에서 발생한 상태 그대로를 사용하였다. 점토는 경남 통영 인근 해안에서 채취한 준실 점토로 105℃ 건조로에서 24시간 건조한 후 입자를 분쇄하여 실험에 사용하였고, 화강풍화토(Weathered Soil)는 건조로에서 24시간 건조시킨 후 10번체(2mm)를 통과한 시료에 대해서 실험을 실시하였다. 본 연구에서 사용한 대상 시료의 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometry)분석결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Results of XRF analysis(Unit : %)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	LOI*	Total
Oyster Shell	0.62	-	0.01	0.32	0.78	52.94	0.93	0.03	-	0.17	44.02	99.81
Fly Ash	51.88	23.27	0.89	8.68	1.55	4.46	0.59	1.13	0.06	0.80	5.74	99.15
TY Clay	55.15	20.87	0.92	7.28	1.18	0.99	1.65	2.14	0.09	0.17	9.26	100.34
Weathered Soil	73.56	13.77	0.18	1.76	0.39	0.37	2.72	4.28	0.07	0.03	2.09	99.21

LOI* : loss of ignition

2.2. 실험방법

흡착제의 중금속 흡착능을 알아보기 위하여 Cd, Pb, Cu를 대상으로 흡착실험을 실시하였다. Cd, Pb, Cu의 초기농도(C₀)가 40mg/L인 용액 30mL에 굴패각 입자 0.3g을 주입하고 교반하면서 10분, 20분, 40분, 60분, 120분, 240분, 480분의 시간간격으로 분취한 현탁액을 여과지를 사용하여 흡착제 입자를 여과시킨 후 중금속의 잔류농도를 측정하였다.

Column test는 높이 400mm 직경 40mm인 Column에서 수행되었으며, 내부는 오염물질을 굴패각 입자에 골고루 접하게 반응시키기 위해 유입구 및 유출구를 각각 50mm씩 주문진 표준사로 채우고 그 가운데를 굴패각 입자로 충전하여 동다짐을 하였다. 오염용액은 batch test의 대상물질 중 Pb를 선택하였고, 유입구를 통하여 초기농도 8.5mg/L의 오염물질을 2mL/min의 속도로 상향 주입하였으며, 4시간마다 배출수의 잔류오염농도를 측정하였다.

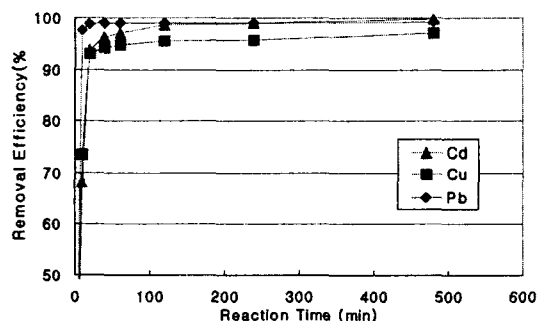


Fig. 1. Removal of cadmium, lead and copper by Oyster Shell (C₀ = 40mg/L)

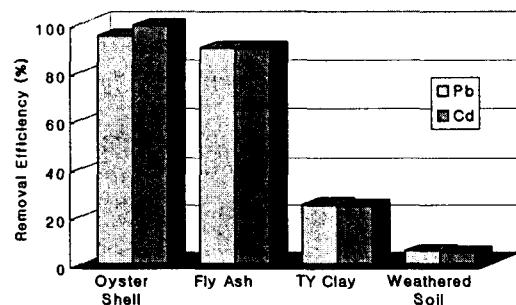


Fig. 2. Removal efficiency of heavy metals on adsorbents (C₀=40mg/L)

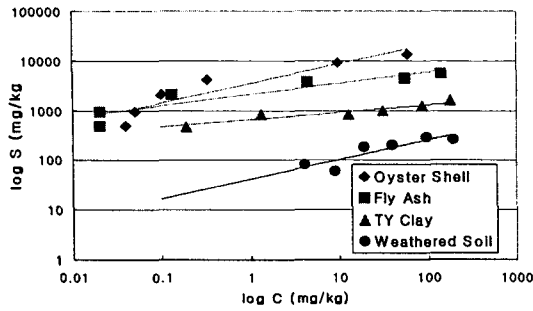


Fig. 3. Freundlich adsorption relationship between adsorbents and cadmium

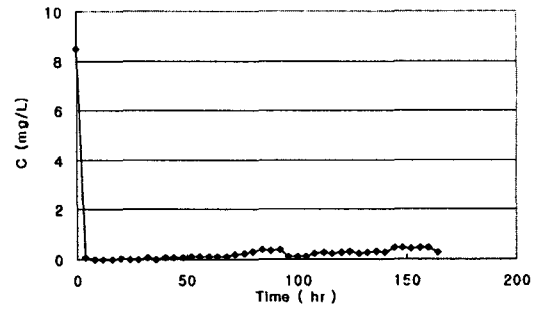


Fig. 4. Variation of lead concentration as a function of reaction time

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착평형실험

Fig. 1은 굴패각에 대한 실험결과로 시간에 따른 카드뮴, 납, 구리 이온농도의 변화를 나타내고 있다. 그림은 초기 금속 이온농도 40mg/L에서 수행된 것으로 흡착의 경향을 잘 보여주고 있으며, 각 중금속에 대한 굴패각의 흡착 정도는 Cd > Pb > Cu 와 같은 순서로 나타났다. Pb의 경우 초기 10분부터 90%이상의 높은 제거율을 나타내었으며, Cd, Cu는 20분부터 90%이상이 제거되기 시작하여 시간이 증가할수록 제거율이 증가되었다. Cd과 Pb의 경우 최종적으로 99%이상의 높은 제거율을 나타내었으며, Cd, Pb, Cu 모두 40분 이내에 90%이상 제거되는 등 짧은 시간 안에 높은 제거율을 나타내었다.

Fig. 2는 굴패각, 점토, 화강풍화토의 Pb과 Cd에 대한 흡착율을 도시하여 비교한 것이다. 그림을 통해, 굴패각의 흡착율은 점토와 화강풍화토에 비해 매우 크다는 것을 알 수 있다.

3.2. 등온흡착실험

Fig. 3은 중금속 농도 5mg/L, 10mg/L, 20mg/L, 40mg/L, 100mg/L, 200mg/L에서 수행된 굴패각, 플라이애쉬, 점토, 화강풍화토의 실험결과로, 흡착평형관계를 Freundlich모델로 도시하여 선형형태로 나타내었으며 각각의 parameter값인 K_F 와 $1/n$ 을 Table 2에 정리하였다. 대부분의 흡착제에 있어서 납의 경우가 작은 $1/n$ 값을 지니는데, 이는 다른 중금속에 비해 납의 흡착강도가 더 큰 것을 의미하므로, 흡착제로부터 납이온의 탈착이 적게 발생하는 것으로 사료된다. K_F 값을 살펴보면 다른 흡착제에 비해 굴패각이 상대적으로 우수한 흡착능을 지니고 있으며, 본 연구결과에서 굴패각의 흡착능은 Cd > Pb > Cu의 순으로 흡착능이 더 크게 나타났다.

3.3. Column Test

컬럼시험을 통해 배출된 시간에 따른 수용액의 잔류오염농도 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서, 초기 납이온 농도에 비해 컬럼을 통해 배출되는 수용액의 농도는 1mg/L이하로 매우 낮게 측정됨을 알 수 있으며, 이는 납이온 농도의 대부분이 굴패각층을 통과하면서 흡착기작 등에 의해 제거된 것으로 판단된다.

이처럼 굴패각의 중금속 제거율이 높은 이유로는 pH의 영향을 들 수 있는데, pH에 따라 제거효율이 달라지는 이유는 낮은 pH에서 중금속 제거율은 교환점(exchange site)에서 주입된 H⁺와 중금속과의 경쟁에 의하여 제거율이 감소되는 것으로 판단되며, 높은 pH에서는 중금속 이온과 H⁺간의 경쟁 감소 및 중금속의 수산화물의 형성으로 인한 침전 때문에 높은 중금속 제거효율을 나타내는 것으로 보인다.

Table 2. Parameters of Freundlich equation for adsorption of heavy metals on adsorbents

Metal ions	Oyster Shell		Fly Ash		TY Clay		Weathered Soil	
	K_F	1/n	K_F	1/n	K_F	1/n	K_F	1/n
Cd	3482.1	0.397	2076.3	0.227	648.6	0.149	41.4	0.393
Pb	3093.6	0.337	1840.3	0.257	948.7	0.084	153.2	0.161
Cu	1913.1	0.398	2195.9	0.171	854.4	0.097	17.3	0.536

4. 결론

산업폐기물의 흡착제로의 재활용을 위해 대표적인 중금속 오염물질인 카드뮴, 납, 구리이온을 이용하여 흡착실험을 실시하였다. 굴폐각과 플라이애쉬 및 점토와 화강풍화토에 대한 흡착실험 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) 굴폐각에 대한 카드뮴, 납, 구리이온의 흡착 평형 실험 결과 중금속의 반응은 초기에 매우 빠르게 발생하며, 최종적으로 97%이상 제거되는 등 40분 이내의 짧은 반응시간에도 모두 90% 이상의 높은 제거효율을 나타내었다.

2) Freundlich식의 적용결과, 대부분의 흡착제에 있어서 납의 흡착강도가 더 크게 나타나는데 이는 카드뮴이나 구리에 비해 납이온의 탈착이 상대적으로 적게 발생할 것으로 판단되며 Freundlich식의 계수들을 이용하여 흡착 특성을 파악한 결과 중금속 이온에 대한 전반적인 제거효과는 점토, 화강풍화토에 비해 플라이애쉬, 굴폐각이 상대적으로 우수한 흡착능을 지니고 있으며, $Cd > Pb > Cu$ 의 순으로 흡착능이 우수하였다.

3) 흡착실험을 통해 굴폐각은 높은 중금속 제거율과 긴 지속시간을 나타내었으며, 굴폐각을 이용한 중금속 처리는 흡착반응에 적합한 인위적인 pH조절이 필요 없을 뿐만 아니라, 양호한 흡착능으로 인해 중금속 제거제로 활용하기에 문제점이 없을 것으로 판단된다.

References

1. 심영숙, 이우근 "소각비산재를 이용한 흡착제 제조 및 중금속 흡착 특성", 한국폐기물학회지, Vol. 19, No. 1, pp. 115-121 (2002)
2. 조희찬, 오달영 "석탄회의 중금속 흡착 특성 연구", 자원리싸이클링학회지, 10(4), pp. 10-17 (2001)
3. Blanchard, G., Maunaye, M. and Martin, G., "Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites", Wat. Res., 18, 1501 (1984)
4. Corapcioglu, M.O. and Huang, C.P. "The Adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon", Wat. Res., 21, 9, pp.1031-1044 (1987)
5. Ruthven, D.M., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, New York (1984)