

게겅질 총진 칼럼에 의한 납의 제거 특성

이무열 · 강현아* · 양지원*

동경공업대학 대학원이공학연구과 국제개발공학전공

*한국과학기술원 화학공학과

(2000년 4월 11일 접수, 2000년 7월 14일 채택)

Characteristics of Lead Removal in a Fixed-Bed Column Packed with Crab Shell Particles

Moo-Yeal Lee · Hyun-Ah Kang* · Ji-Won Yang*

Department of International Development Engineering, Tokyo Institute of Technology

**Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology*

ABSTRACT

Crab shell particles (*Protunus trituberculatus*) and activated carbon (Norit 0,8 SUPRA) were used as packing material in a fixed-bed column. When 1 g crab shell was added in the column packed with 10 g activated carbon, breakthrough to influent 10 mg Pb/L occurred at 1520 bed volumes, as compared to 380 bed volumes for 10 g activated carbon only. Addition of crab shell particles into activated carbon column resulted in increased uptake of lead. The dramatic improvement might be attributed to an increase in CO_3^{2-} and OH^- available for the binding of lead. From the result of analyses, the major mechanism of lead removal was based on dissolution of CaCO_3 in the crab shell followed by precipitation of $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{2(s)}$ on the surface of activated carbon. The lead uptake increased two fold as the influent lead concentration was increased from 10 to 50 mg/L. However, it decreased by 40% as the influent pH was lowered from 5.0 to 3.0.

Key Words : Activated Carbon, Crab Shell, Precipitation, Lead, Fixed-bed Column

요약문

고정층 칼럼에 충전물질로 게겍질(*Protunus trituberculatus*)과 활성탄(Norit 0.8 SUPRA)을 사용하였다. 10 g의 활성탄만을 충전물질로 사용했을 때는 380 층부피(*bed volume*)의 10 mg/L 납 함유 폐수를 처리했을 때 파과 현상(*breakthrough*)이 일어났지만, 1 g의 게겍질을 10 g의 활성탄 칼럼에 첨가했을 때는 1520 층부피에서 파과 현상이 일어났다. 게겍질의 첨가로 인해서 활성탄 칼럼의 납 제거능이 증가하였다. 이러한 급격한 효율의 증가는 납의 흡착에 유용한 CO_3^{2-} 과 OH^- 이온이 증가한 것 때문으로 사료되었다. 여러 가지 분석 결과에 의하면 납 제거의 주된 메카니즘은 게겍질 속의 CaCO_3 가 용해된 후 납과 반응하여 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 형태로 활성탄의 표면에서 침전물을 형성하는 것으로 사료되었다. 납의 제거능은 유입 폐수 중의 납 농도가 10 mg/L에서 50 mg/L로 증가될 때 2배 정도 증가하였으나 유입 폐수의 pH가 5.0에서 3.0으로 감소할 때 약 40% 정도 효율이 감소하였다.

주제어 : 활성탄, 게겍질, 침전, 납, 고정층 칼럼

1. 서론

화학적 침전법은 지하수나 폐수 속에 포함된 비교적 높은 농도의 중금속을 적은 비용으로 처리할 수 있기 때문에 다른 중금속 제거 방법들 보다 널리 사용되고 있다.¹⁻³⁾ 이 중 석회나 가성소다를 첨가하여 폐수의 pH를 알칼리 영역으로 유지하여 수산화물(*hydroxide*) 침전을 유도하는 방법은 화학 첨가물의 가격이 낮기 때문에 특히 선호되고 있다.^{2,4)} 이 방법은 경제적이며 자동화하기 쉬운 장점이 있으나 많은 부피의 슬러지가 발생하고 필터링이 어려우며, 킬레이트제가 존재할 때 제거효율이 급격히 낮아지는 문제점을 가지고 있다. 더구나 여러 가지 금속 이온들은 각각 서로 다른 좁은 pH 영역에서 최소의 용해도를 가지며 수산화물 형태로 침전되므로 하나의 pH 값에서 동시에 여러 가지 중금속을 처리하기가 힘들다. 그에 비해, 소다회나 탄산나트륨은 그다지 부식성이 크지 않으며, 먼지가 적고 흐름이 좋기 때문에 다루기 편하다. 그리고 탄산염 침전물은 수산화물 침전물에 비해 보다 낮은 pH 영역에서 최적의 침전능을 보인다.^{5,6)} 또한 중금속의 탄산염 침전물은 수산화물 침전물보다 밀도가 높기 때문에 슬러지의 분리가 쉽고 부피가 적으며 여과하기가 쉽다. 그러나 소다회 물에 잘 녹기 힘든 치명적인 단점을 가지고 있다.⁷⁾ 본 연구에서는 일반적으로 많이 사용되는 교환식 반응

조(*stirred tank reactor*)에서의 화학적 침전에 의해 낮은 농도의 중금속을 제거하기가 매우 힘들기 때문에 활성탄 칼럼에 의해서 연속적으로 중금속을 제거하는 것을 하나의 대안으로서 고려하였다.

활성탄은 넓은 표면적과 기공으로 인해 난분해성 유기 오염물질을 흡착시켜 제거할 수 있는 것으로 널리 알려져 있다.^{8,9)} 또한 활성탄은 카드뮴, 구리, 납, 수은 등과 같은 중금속도 흡착할 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁻¹⁷⁾ 활성탄은 제조시 활성화 공정에서 산소가 화학적으로 흡착되어 표면에서 기능기를 만든다. 이러한 산화기(*oxide group*)에는 *carboxyl*, *phenolic hydroxyl*, *quinone*기 등이 있는 것으로 알려져 있으며, 이것들이 물속에서 양이온성인 중금속들과 흡착 반응을 일으킨다. 그러므로 중금속들을 효과적으로 제거하기 위해서는 많은 산화기를 가진 활성탄을 선택하든지, 혹은 활성탄의 표면을 적절히 변형할 필요가 있었다.¹⁸⁻²⁰⁾ 또한 다른 연구에 의하면 활성탄의 표면에서 침전 반응을 일으켜 납이나 카드뮴을 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다.^{21,22)} 이 공정에서는 활성탄이 OH^- 의 저장고 역할을 하였다. 그러나 대부분의 중금속 침전물은 수산화물의 형태를 가지므로 활성탄을 산과 알칼리로 세척하여 재생해도 문제가 발생할 수 있다.⁷⁾ 예를 들어, 재생한 활성탄은 비교적 높은 유출수 pH에서도 파과점(*breakthrough point*)에 이르렀다. 따라서 이러한

단점을 극복하기 위해서 탄산칼슘(CaCO₃)을 다량 함유하고 있어서 CO₃²⁻의 저장고 역할을 할 수 있는 계꺏질 입자를 활성탄 칼럼 내에 투입하는 것을 고려하였다.^{23,24)} 그리고 CO₃²⁻ 이온은 더욱 낮은 pH에서 중금속과 침전물을 형성하기 때문에 OH⁻ 이온보다 더욱 효과적인 것으로 알려져 있다.⁵⁾

본 연구에서는 Norit사의 활성탄을 충진한 고정층 칼럼에 계꺏질 입자를 첨가하여 납 제거시 여러 가지 영향들을 살펴보았다. 본 연구의 목적은 계꺏질과 같은 알카리성 물질이 활성탄 칼럼에 투입될 때 중금속의 제거능에 미치는 영향을 알아보기 위한 것이다.

2. 재료 및 방법

계의 한 종류인 *Protunus trituberculatus*의 꺏질은 깨끗이 씻어 말린 다음, 분쇄하여 25~100 메쉬(mesh) 체 사이의 입자들을 모았다. 충전물로 사용된 Norit사의 0.8 SUPRA 활성탄은 토탄을 원료로 하여 만들어진 것으로 주된 특징들은 Table 1과 같다. 활성탄은 체로 약 1 mm 크기만 골랐으며, 미세한 입자들을 제거하기 위해서 증류수로 4, 5회 세척하였다. 그리고 활성탄 기공 속의 공기는 물 속에 넣고 진공펌프(Yamato MINIVAC PD-52)를 사용하여 빼낸 다음 충전하였다. 활성탄과 계꺏질의 표면 분석을 위해서 ESCA(electron spectroscopy for chemical analysis, Leybold LHS-10)를 사용하였다. 활성탄과 계꺏질을 각각 진공 건조한 다음 탄탈륨(tantalum) 대 위에 고정하였으며, 10⁻⁹ torr

Table 1. Characteristics of activated carbon, Norit 0,8 SUPRA

Apparent density (g/L)	380
Total pore volume (cm ³ /g)	1.0
Slurry pH	9.5~9.9
Sieved particle size (mm)	0.7~1.0
Ash content (%)	8
Molasses number	350
Iodine adsorption (mg/g)	1100
Phenol adsorption (%)	6
Ball pan hardness (%)	94
Dechlorination halving value (cm)	4

의 고진공으로 유지된 ESCA 내부에 장착하였다. 각각의 스펙트럼은 10 keV, 30 mA의 Al source에 의해서 얻어졌다.

질산납(lead nitrate, Junsei Chemical Co.)을 증류수에 녹여서 각각 10과 50 mg Pb/L의 합성 납 폐수를 준비하였다. 납의 침전을 방지하기 위해서 초기의 pH는 HNO₃와 NaOH로 3.0과 5.0으로 맞추었으며, 이온강도는 NaNO₃로 0.05로 맞추었다. 활성탄과 계꺏질의 충진을 위해서 길이 30 cm, 내경 2 cm의 칼럼이 사용되었으며, 칼럼내 공기 버블이 생기는 것을 막기 위해서 슬러리 상태로 충전하였다. 충전물질은 각각 10 g의 활성탄, 10 g 활성탄 + 1 g 계꺏질이었으며 조건에 따라서 변화를 주었다. 지지체로는 유리섬유와 모래가 사용되었다. 유입 폐수의 수력학적 유속(hydraulic flow rate)은 연동식 펌프(peristaltic pump, EYELA SMP-23)를 사용하여 10 mL/min(3.2 cm³/cm²-min)으로 조절하였다. 모든 실험에서 충 접촉 시간(empty bed contact time, EBCT)은 2.2분이었다. 유출수는 30, 60분 단위로 시료를 채취하였으며, pH를 측정하는 다음 HNO₃로 산성 영역으로 조절하였다. 유출수 중의 잔존 납 농도는 연소식 원자흡광 분광분석기(atomic absorption spectrophotometer, Perkin-Elmer model 3100)를 사용하여 측정하였다. 램프는 hollow cathode lamp가 사용되었으며, 납의 wavelength와 slit는 각각 283.3 nm와 0.7로 맞추었다. 납 제거 실험이 끝나면 각각 200 mL의 0.1 N HNO₃와 0.1 N NaOH로 순차적으로 칼럼을 세척하여 중금속을 제거하고 pH를 조절하였으며, 활성탄은 200°C의 오븐에서 3시간동안 건조시켰다.²¹⁾ 산 세척을 하는 동안에 주기적으로 시료를 채취하여 pH와 유출된 총 납의 농도를 측정하였다. 모든 실험은 상온에서 하루 12시간동안 수행하였으며, 유입 폐수는 매일 새롭게 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 및 계꺏질 칼럼의 특성

활성화 공정을 통하여 산소가 활성탄의 표면에 화

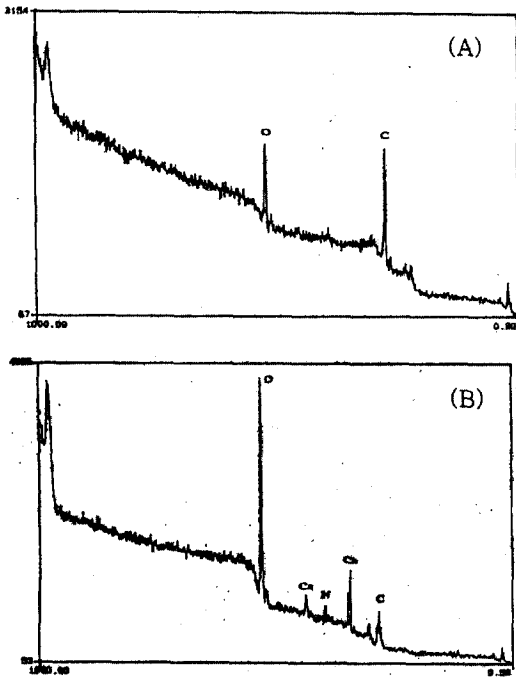


Fig. 1. ESCA spectrum of activated carbon, Norit 0,8 SUPRA (A) and crab shell (B).

학 흡착되기 때문에 산소가 결합된 구조를 가지게 된다. ESCA의 결과에 의하면 활성탄의 표면은 주로 탄소와 산소로 구성되어 있고, 계집질은 주요 구성 성분인 탄산칼슘과 키틴질로 인해서 산소, 칼슘, 질소, 탄소로 표면이 이루어져 있음을 알 수 있었다 (Fig. 1). 그리고 실험 전 표면에 다른 금속 물질들은 흡착되어 있지 않음을 알 수 있었다. 활성탄에 의해서 중금속을 표면 흡착시켜 제거시킬 때는 활성탄 표면의 기능이 중요한 역할을 하지만, 침전에 의해서 제거할 때는 용출 pH와 표면적이 보다 중요하다.^{22,25)} 이것은 넓은 표면적을 가진 활성탄에 많은 이온들이 오랫동안 체류하면서 침전되기 때문이다. 실험에 사용된 Norit 활성탄은 용출 pH가 9.5~10.0 정도로서, 납 제거의 주된 메커니즘은 기능기에 의한 흡착이라기 보다는 높은 pH에 의한 침전으로 밝혀졌다.²⁵⁾ Reed 등에 의하면, 활성탄은 넓은 표면적과 많은 부피의 기공을 갖고 있기 때문에 OH⁻ 이온을 흡착하여 천천히 방출할 수 있으며, 이를 이용하여 수산화물 형태의 침전물을 만들 수 있는 것으로 제안하였다.^{21,22)} 만약 유입 폐수 중에 중금속

이 포함되어 있으면 OH⁻ 이온은 중금속 수산화물 침전물을 형성하며 활성탄의 표면에 부착된다고 하였다. 그리고 활성탄은 HNO₃에 의해 중금속을 용출시키고 NaOH로 세척하면 완전히 재생되는 것으로 보고하였다. 그러나 중금속은 수산화물 형태로 기공 속의 액체 속이나 활성탄 표면에 침전되기 때문에 비교적 빠르게 파과현상이 일어났다. 그러므로 계집질을 활성탄 칼럼에 넣으면 납의 제거효율이 보다 증가할 것으로 예상되었다. 왜냐하면, 계집질은 많은 양의 CaCO₃를 포함하고 있으며, CO₃²⁻ 이온의 저장고 역할을 하여 연속적으로 CO₃²⁻ 이온을 방출할 수 있기 때문이다. 방출된 CO₃²⁻ 이온은 마찬가지로 활성탄의 넓은 표면적과 기공 때문에 오랜 시간동안 칼럼 내에서 체류하다가 나올 것으로 사료되었다. 또한 유입 폐수의 pH가 비교적 낮기 때문에 CaCO₃의 낮은 용해도는 칼럼내에서 더 이상 문제가 되지 않을 것으로 사료되었다. 더욱이 탄산염 침전물은 수산화물 침전물보다 더욱 효율적인 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 0.5 g/L의 계집질을 투입할 때 납 제거의 최적 pH 영역은 탄산염 침전에 의해 5.5~11.0으로 넓어졌다.²³⁾

3.2. 농도에 따른 영향

문헌에 의하면,^{21,22)} pH 5.4에서 유입 폐수 중의 납 농도가 10 mg/L일 때 재생된 활성탄이 약 315 층부피 만큼의 폐수를 처리할 수 있었지만, 제거 메커니즘이 납의 수산화물 침전이기 때문에 유출수의 pH가 비교적 높은 8.5에서 파과현상이 나타났다. 수산화물 침전에 의해 최대의 납 제거능을 보인 최적의 pH 영역은 약 8.5~11.0으로 나타났다.⁷⁾ 또한 고정층 칼럼의 파과점은 유입 폐수 중의 높은 납 농도에서 더 빨리 일어났지만 OH⁻ 이온이 보다 효율적으로 납의 침전에 사용되기 때문에 납의 활성탄 표면 농도는 증가하였다.²¹⁾ 비슷하게 유입 폐수 중의 납의 농도가 증가함에 따라서 CO₃²⁻와 OH⁻ 이온이 보다 효율적으로 납의 제거에 사용되므로 표면 농도가 증가할 것으로 사료되었다. 따라서 납을 제거하기 위한 칼럼 실험을 Norit 활성탄과 계집질로 진행하였다. 유입 폐수의 pH가 5.0이고 10 및 50 mg Pb/L일 때의 파과 곡선을 다음과 같이 나타내

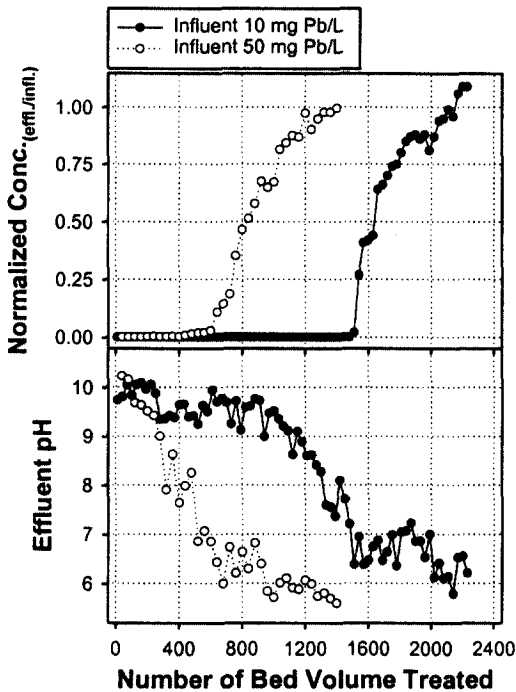


Fig. 2. Breakthrough and effluent pH curves to different concentration of lead at pH 5.0 in a fixed-bed column packed with 1 g of crab shell + 10 g of activated carbon.

었다(Fig. 2). 이때 납 농도는 유출수/유입수 중의 납의 비로, 처리된 폐수의 부피는 총부피의 수로서 각각 나타내었다. 그리고 유출수/유입수 중의 납 농도 비가 0.05 이상이 될 때를 파과 농도로 선정하였다. 10 g 활성탄 + 1 g 계겹질을 충전한 칼럼의 총부피와 EBCT는 각각 22 cm³과 2.2분이었다. 결과에서 10 mg Pb/L의 폐수를 유입시켰을 때 1520 총부피(30.9 mg Pb/g)에서 파과 현상이 나타났지만, 50 mg Pb/L의 경우에는 620 총부피(61.8 mg Pb/g)에서 파과가 일어났었다. 또한 10 g 활성탄만을 충전하고 pH 5.0, 10 mg Pb/L를 유입시키면 380 총부피(8.4 mg Pb/g)에서 파과 현상이 나타나고, 50 mg Pb/L의 경우에는 130 총부피(14.3 mg Pb/g)에서 파과가 일어났었다.²⁵⁾ 파과 곡선의 형태는 비슷했지만, 유출수의 pH 곡선은 납의 농도가 10에서 50 mg Pb/L로 증가될 때 급격하게 기울어지며, 충전물질 당 납의 제거효율은 약 2배 가량 증가하였다. 유출수 pH의 감소 현상은 CO₃²⁻와

OH⁻ 이온이 높은 농도의 납과 결합되기 때문으로 사료되었다. 이론적으로 1 g의 계겹질(= 0.58 g CaCO₃)을 첨가할 때 1.2 g의 납이 탄산염 형태로 침전될 수 있지만, OH⁻ 이온의 영향을 산술적으로 제외시키면 50 mg Pb/L의 유입 폐수 농도에서는 0.54 g Pb, 10 mg Pb/L에서는 0.26 g 밖에 제거할 수 없었다. 이것은 아마도 낮은 유입 폐수 pH에서 CaCO₃가 H₂CO₃로 변화된 것과 일부의 CO₃²⁻와 OH⁻ 이온이 납과 결합되지 못하고 그대로 방출되었기 때문인 것으로 사료되었다. 활성탄-계겹질 칼럼의 경우 유출수의 pH가 초기 10부터 말기 6.0까지 변화하였지만 재생하면 처음의 pH로 돌아왔다. 활성탄 칼럼의 경우에도 용출되는 폐수 중의 pH가 알카리 영역이었으며, 이것으로 인해 납은 활성탄 표면에 침전되어 제거되는 것으로 사료되었다.²⁵⁾

3.3. pH에 따른 영향

중금속의 제거에 있어서 pH는 매우 중요한 인자 중의 하나로서 용존된 이온의 종류에 따라 서로 다른 침전 pH 영역을 가진다. 예를 들어, 납의 탄산염 침전의 최적 pH 영역은 5.5~11.0인데 비해 수산화물 침전은 8.5~11.0이었다.²³⁾ 따라서 유입 폐수의 pH의 영향을 알아보기 위해서 활성탄 5 g + 계겹질 1 g을 충전한 칼럼에서 납 농도 50 mg/L, pH 3.0과 5.0인 폐수를 공급하여 납 제거효율을 조사하였다(Fig. 3). 결과에 의하면 pH 5.0의 폐수를 유입시켰을 때 920 총부피(88.3 mg Pb/g)에서 파과 현상이 나타났지만, pH 3.0의 경우에는 500 총부피(48.3 mg Pb/g)에서 파과가 일어났다. 그러므로 유입 폐수의 pH를 3.0까지 떨어뜨린 경우는 pH 5.0일 때와 비교하여 납 제거효율이 급격히 낮아짐을 알 수 있었다. 또한 유출수의 pH도 낮은 pH의 유입 폐수일 경우 더욱 급격하게 낮아졌다. 이것은 증가된 H⁺ 이온이 활성탄 표면의 CO₃²⁻와 OH⁻ 이온과 반응하기 때문으로서 전체 칼럼의 용출 pH를 빠르게 저하시키며, 이로 인해 납 제거효율도 낮아진 것으로 사료되었다. 앞의 연구의 FTIR 분석 결과에 의하면,²⁵⁾ 납 제거 실험이 끝난 후 CO₂ 피크가 크게 증가하는 것으로 보아 낮은 유입 폐수 pH에서 H⁺ 이온이 CO₃²⁻ 이온과 반응하여 H₂CO₃를 생성한 것으로 보였다. 계겹질 속의 탄산칼슘의 용해도

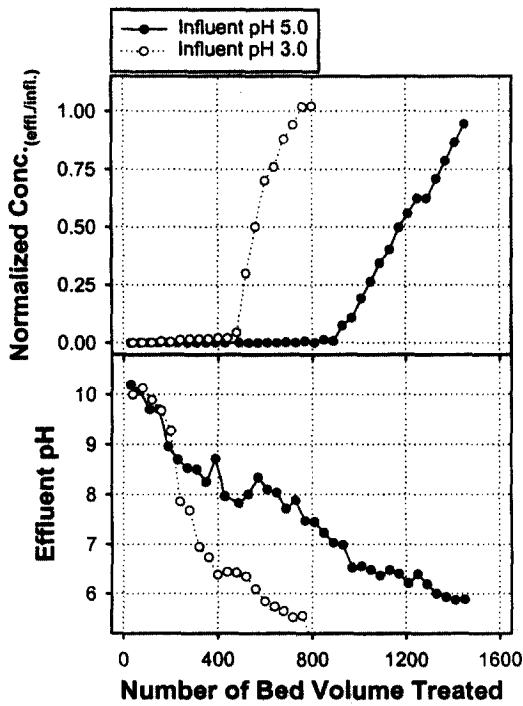


Fig. 3. Breakthrough and effluent pH curves to different pH of solution with 50 mg Pb/L in a fixed-bed column packed with 1 g of crab shell + 5 g of activated carbon.

는 유입 폐수의 pH 값에 따라서 변한다. 이론적인 탄산이온의 pH에 따른 분포는 세 가지로 나눌 수 있는데 각각 용해도 상수 pK_1 6.3과 pK_2 10.3을 가진다. 따라서 pH가 $pH < pK_1$, $pK_1 < pH < pK_2$, $pH > pK_2$ 일 때 각각 H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} 의 형태를 가지게 된다. 계껍질 속의 탄산 칼슘은 pH가 약 11.0일 때부터 조금씩 녹기 시작하며 pH가 5.0일 때는 대부분이 녹았다.²³⁾ Reed 등^{21,22)}에 의하면, 재생된 활성탄이 유입 폐수의 pH가 각각 4.0과 5.4 이고 10 mg Pb/L일 때 240과 315의 층부피를, 그리고 50 mg Pb/L일 때 110과 120의 층부피를 각각 처리할 수 있었다. 활성탄은 0.1 N HNO_3 200 mL로 침전/흡착된 납을 용출시키고, 다시 0.1 N NaOH로 중화 및 pH 조절을 시켜줄 때 완전히 재생되었으며, 4회 이상 재사용한 경우에도 별다른 효율의 저하가 관찰되지 않았다.

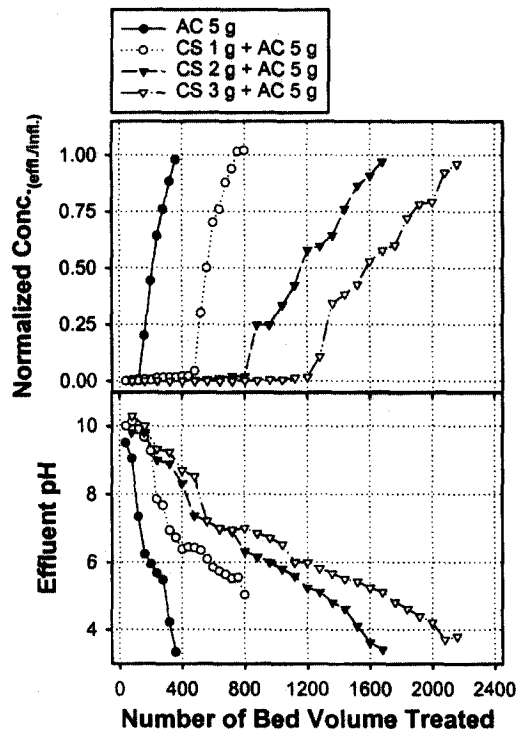


Fig. 4. Breakthrough and effluent pH curves to different amount of crab shell addition for influent containing 50 mg Pb/L at pH 3.0.

3.4. 계껍질의 투입량에 따른 영향

계껍질은 납의 제거에 많은 영향을 미치기 때문에 투입량을 달리하여 영향을 조사하였다(Fig. 4). 이때 들어가는 합성 폐수 중의 납 농도는 50 mg/L, pH는 3.0이었으며, 활성탄 5 g에 대해 각각 1, 2, 3 g 씩의 계껍질을 충전하였다. 결과에 의하면 납 제거효율은 각각 계껍질의 투입량의 증가에 비례하게 증가하였다. 각각 1, 2, 3 g 계껍질 + 5 g 활성탄을 충전한 경우 500, 830, 1240 층부피의 폐수를 처리할 수 있었지만, 5 g의 활성탄만을 충전한 경우에는 150 층부피 만을 처리할 수 있었다. 그러므로 1 g의 계껍질에 대해서 대략 350 층부피만큼씩 처리 용량이 증가한 것을 알 수 있었다. 1 g의 계껍질을 넣었을 경우 납의 표면 농도는 알칼리성인 탄산칼슘 때문에 전혀 낮지 않았을 때 보다 높았으며, 납 제거효율은 약 3배 정도 증가하였다. 계껍질을 투입할 때 이렇게 급격한 제거효율의 증가를 보

Table 2. Summary of column performance for the removal of lead

Influent		Packing materials	BV treated	Pb removed (mg)	mg Pb/g packing materials
pH	Pb (mg/L)				
5.0	10	CS 1 g + AC 10 g	1520	340	30.9
5.0	50	CS 1 g + AC 10 g	620	680	61.8
5.0	50	CS 1 g + AC 5 g	920	530	88.3
3.0	50	CS 1 g + AC 5 g	500	290	48.3
3.0	50	AC 5 g	150	82	16.4
3.0	50	CS 1 g + AC 5 g	500	290	48.3
3.0	50	CS 2 g + AC 5 g	830	520	74.3
3.0	50	CS 3 g + AC 5 g	1240	840	105.0

† CS : crab shell, AC : activated carbon, BV : bed volume

이는 것은 납의 침전에 효과적인 CO_3^{2-} 와 OH^- 이온의 증가 때문인 것으로 사료된다. 활성탄 만을 충전한 유출수의 pH 곡선에서 파과 현상은 pH가 약 8일 때 일어났지만, 계첩질을 첨가하면 약 6.3에서 파과가 일어나며 탄산칼슘의 용해 때문에 유출수 중의 pH의 감소가 보다 천천히 일어났었다. 칼럼 내의 pH가 비교적 높았기 때문에 납은 주로 침전에 의해서 제거된 것으로 사료되었다. 납은 물 속에서 주로 Pb^{2+} , PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 의 형태로 존재하기 때문에 CO_3^{2-} 와 OH^- 이온과 결합하여 PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 의 형태로 침전될 수 있는 것으로 알려져 왔다. 주사전자현미경(SEM), 적외선 분광분석기(FT-IR), X선 회절 분석기(XRD)의 결과에 의하면,²⁵⁾ 납을 포함한 낮은 pH의 유입 폐수는 계첩질 속의 CaCO_3 를 용해시켜서 CO_3^{2-} 와 OH^- 이온을 생성시키고, 이러한 이온들은 활성탄의 넓은 표면에 흡착되고, 결국 납과 반응하여 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 의 형태로 기공 속에서 침전되는 것으로 보고되었다. 그러므로 활성탄-계첩질 칼럼으로 중금속을 제거할 때는 주어진 pH에서 각 중금속들의 용해도가 가장 큰 영향을 미칠 것으로 사료되었다. 용해도가 감소할수록 평형은 활성탄 표면에 흡착이 일어나는 쪽으로 전환된다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 각각의 조건에서 활성탄-계첩질 칼럼의 납 제거효율은 Table 2에 나타내었다.

3.5. 유속과 킬레이트제의 영향

칼럼으로 중금속을 제거할 때 접촉 시간과 반응시

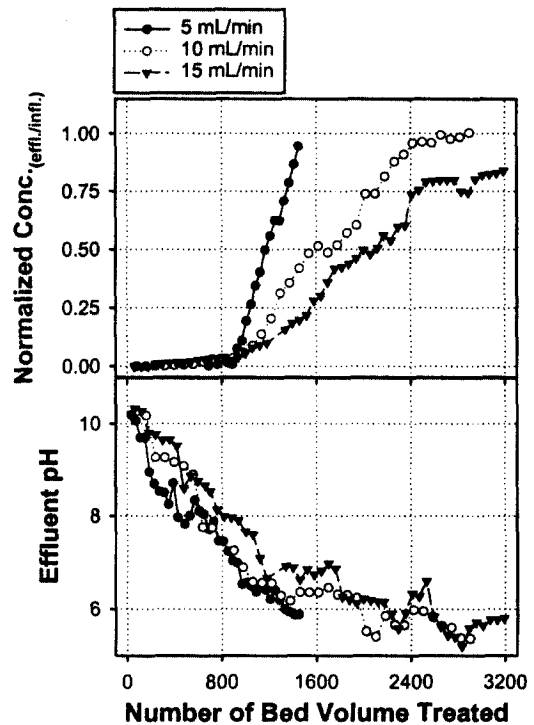


Fig. 5. Breakthrough and effluent pH curves to different flow rate for influent containing 50 mg Pb/L at pH 5.0 in a fixed-bed column packed with 1 g of crab shell + 5 g of activated carbon.

간은 또 하나의 고려인자이다. 비록 batch에서의 납과 계첩질의 반응 속도가 20분 이내로 매우 빠르지만,²³⁾ 공정 상에서 운전할 때 유속의 조절은 일일 처리 용량에 대한 인자로서 중요하다. 활성탄 5 g

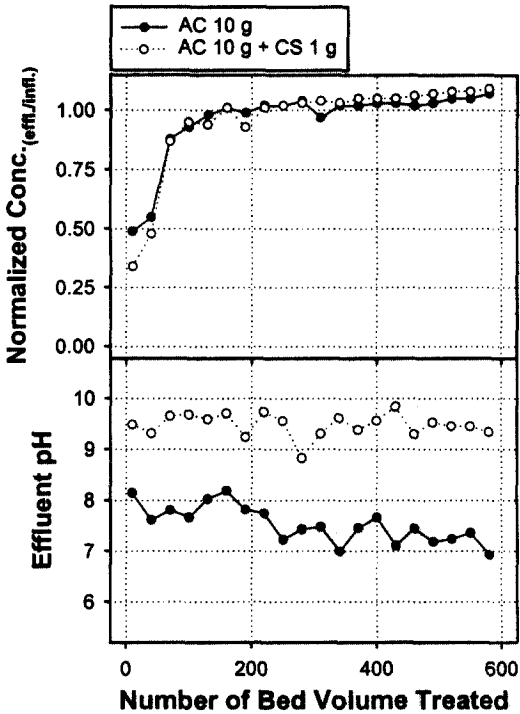


Fig. 6. Breakthrough and effluent pH curves for influent containing 10 mg Pb/L with 10^{-4} M EDTA at pH 5.0 in a fixed-bed column packed with 10 g of activated carbon and 1 g of crab shell + 10 g of activated carbon.

+ 계껍질 1 g을 충전한 칼럼에서 납 농도 50 mg/L, pH 5.0인 폐수를 5, 10, 15 mL/min의 속도로 공급하면서 납 제거효율을 조사하였다(Fig. 5). 실험 결과에 의하면 모든 경우에 대해서 950 층부피(90.8 mg Pb/g)에서 파과가 일어났다. 하지만 유속이 15 mL/min일 때는 base line이 약간 증가하는 것으로 보아 좋지 않은 것으로 사료되었으며, 나머지 경우에는 별다른 영향이 없었다.

EDTA나 NTA와 같은 킬레이트제는 중금속의 제거에 방해 물질로 작용하는 것으로 알려져 있다. 따라서 활성탄 10 g + 계껍질 1 g을 충전한 칼럼에 대해서 pH 5.0, 10^{-4} M EDTA를 포함한 10 mg Pb/L의 폐수를 공급하면서 납 제거효율을 조사하였다(Fig. 6). 실험 결과에 의하면 비교적 높은 pH임에도 불구하고 매우 빠르게 파과 현상이 발생하였다. 그러므로 EDTA와 같은 매우 강한 킬레이트제가 폐수 속에 다량 존재하면 납은 CO_3^{2-} 나 OH^- 이

은과 결합하기 보다는 EDTA와 복합체를 형성하게 되어 제거효율이 낮아지는 것으로 사료되었다. 활성탄-계껍질 칼럼의 경우에도 제거 메커니즘이 침전이기 때문인지 킬레이트제에 의해서 큰 영향을 받았다.

4. 결 론

납을 포함한 합성폐수를 활성탄과 계껍질을 포함한 고정층 칼럼을 통해 효율적으로 처리할 수 있었다. 납의 제거효율에 영향을 미치는 인자로는 유입 폐수의 pH, 납의 농도, 계껍질의 투입량, 유속, 킬레이트제의 농도 등이 있었다. 특히 유입 폐수의 pH와 계껍질의 투입량에 따라서 많은 영향을 받았으며, 계껍질의 투입에 따라서 제거효율이 약 3배 정도 증가하였다. 그리고 계껍질-활성탄 칼럼은 납을 폐수 방류수 기준 이하의 극미량까지 제거할 수 있었다. ESCA의 분석 결과에 의하면 활성탄의 표면 성분은 주로 탄소와 산소로 구성되어 있었다. 유입 폐수의 pH가 5.0이고 50 mg Pb/L일 때, 10 g 활성탄과 1 g 계껍질을 충전한 칼럼으로 620 층부피(61.8 mg Pb/g)의 폐수를 처리할 수 있었지만, 10 g 활성탄만을 충전한 경우에는 130 층부피(14.3 mg Pb/g)에서 파과 현상이 일어났다. 이러한 제거효율의 급격한 증가는 납의 침전에 이용되는 CO_3^{2-} 와 OH^- 이온이 증가한데 기인된 것으로 사료되며, 고정층 칼럼은 용해된 납을 활성탄 표면이나 기공 속에서 침전시켜 제거하는 것으로 밝혀졌다. 주된 메커니즘은 계껍질 속의 CaCO_3 의 용해에 의해서 납이 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 의 형태로 침전되는 것으로 사료되었다.

사 사

본 논문은 한국과학재단(KOSEF)과 한국과학기술원(KAIST) 신형원자로 연구센터(CARR)의 연구비 지원에 의해 이루어졌습니다. 이에 감사드립니다. 또한 실험에 많은 도움을 주신 전진숙 연구원께 진심으로 감사드립니다.

참고 문헌

1. Grosse, D. W., "A review of alternative treatment processes for metal bearing hazardous waste streams," *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **36**(5), 603~614(1986).
2. Janson, C. E., Kenson, R. E. and Tucker, L. H., "Treatment of heavy metals in wastewaters," *Environ. Prog.*, **1**(3), 212~216(1982).
3. Wood, A., "Trace metal removal from effluents", *Water & Waste Treat.*, May, 32~36(1992).
4. Ku, Y. and Peters, P. W., "Innovative uses for carbon adsorption of heavy metals from plating wastewaters: 1. Activated carbon polishing treatment," *Environ. Prog.*, **6**(2), 119~124(1987).
5. Patterson, J. W., Allen, H. E. and Scala, J. J., "Carbonate precipitation for heavy metals pollutants," *J. Water Pollut. Control Fed.*, Dec., 2397~2410(1977).
6. Paulson, A. J., Benjamin, M. M. and Ferguson, J. F., "Zn solubility in low carbonate solution," *Water Res.*, **23**(12), 1563~1569(1989).
7. Snoeyink, V. L. and Jenkins, D., *Water Chemistry*, Wiley, New York(1980).
8. Ikeda, H., Asaba, H. and Takeuchi, Y., "Removal of H₂S, CH₃SH and (CH₃)₃N from air by use of chemically treated activated carbon," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **21**(1), 91~97(1988).
9. You, J. H., Chiang, H. L. and Chiang, P. C., "Comparison of adsorption characteristics for VOCs on activated carbon and oxidized activated carbon," *Environ. Prog.*, **13**(1), 31~36(1994).
10. Sigworth, E. A. and Smith, S. B., "Adsorption of inorganic compounds by activated carbon," *J. Am. Water Works Assoc.*, **63**(6), 386(1972).
11. Huang, C. P., Asce, M. and Ostovic, F. B., "Removal of cadmium by activated carbon adsorption," *J. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **104**(5), 863~878(1978).
12. Netzer, A. and Hughes, D. E., "Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon," *Water Res.*, **18**(8), 927~933(1984).
13. Corapcioglu, M. O. and Huang, C. P., "The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon," *Water Res.*, **21**(9), 1031~1044(1987).
14. Reed, B. E. and Nonavinakere, S. K., "Metal adsorption by activated carbon: Effect of complexing ligands, competing adsorbates, ionic strength, and background electrolyte," *Sep. Sci. Technol.*, **27**(14), 1985~2000(1992).
15. Taylor, R. M. and Kuennen, R. W., "Removing lead in drinking water with activated carbon," *Environ. Prog.*, **13**(1), 65~71(1994).
16. Budinova, T. K., Gergova, K. M., Petrov, N. V. and Minkova, V. N., "Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials," *J. Chem. Biotechnol.*, **60**, 177~182(1994).
17. Mishra, S. P. and Chaudhury, G. R., "Kinetics of zinc adsorption on charcoal," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **59**, 359~364(1994).
18. Rajakvic, L. V., "The sorption of arsenic onto activated carbon impregnated with metallic silver and copper," *Sep. Sci. Technol.*, **27**(11), 1423~1433(1992).
19. Namasivayam, C. and Periasamy, K., "Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury removal from aqueous solu-

- tion." *Water Res.*, **27**(11), 1663~1668 (1993).
20. Abbasi, W. A. and Streat, M., "Adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon," *Sep. Sci. Technol.*, **29**(9), 1217~1230(1994).
21. Reed, B. E. and Arunachalam, S., "Removal of lead and cadmium from aqueous waste streams using granular activated carbon (GAC) columns," *Environ. Prog.*, **13**(1), 60~64(1994).
22. Reed, B. E., "Identification of removal mechanisms for lead in granular activated carbon (GAC) columns," *Sep. Sci. Technol.*, **30**(1), 101~116(1994).
23. Lee, M. Y., Park, J. M. and Yang, J. W., "Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles," *Process Biochem.*, **32**(8), 671~677(1997).
24. Kim, S. B. and Park, T. K., "Isolation and characterization of chitin from crab shell," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **9**, 174~179(1994).
25. Lee, M. Y., Shin, H. J., Lee, S. H., Park, J. M. and Yang, J. W., "Removal of lead in a fixed bed column packed with activated carbon and crab shell," *Sep. Sci. Technol.*, **33**(7), 1043~1056(1998).