

중금속 제거를 위한 폴리프로필렌 소재 코팅에 관한 연구 :
불투수면 유출수 처리

Heavy metal removal with polypropylene material coating :
artificial road coatings run-off

오 혜 철* 박 민 호** 이 동 석***
Oh, Hye-Cheol Park, Min-Ho Rhee, Dong-Seok

Abstract

This research was done for possible treatment of impermeable surfaces rainwater runoff containing heavy metal ions by manganese oxide coated on polypropylene support. Manganese oxide was coated by Birnessite Coating Methods(BCM) and the coating analyzed by SEM and FT-IR techniques. The efficiency of heavy metal ions adsorption was also assessed via both batch and column tests. Adsorption efficiencies of Cd, Zn, Cu, and Pb were 99.4%, 98.9%, 96.7%, and over 95.7%, respectively. The adsorption progress pattern reveals quite fast adsorption at initial periods of treatment and change to slower rates at later times.

키워드 : 폴리프로필렌, BCM, 불투수면 유출수, 중금속, 흡착제
Keywords : polypropylene, BCM, artificial road coatings run-off, heavy metal, adsorbent

1. 서론

도시화와 산업화가 급격하게 진행되면서 비점오염물질의 발생이 계속 증가하고 있는 추세이다. 다양한 비점오염원 중에서, 도시지역의 강우 유출수가 인근의 수계에 많은 수질 오염 문제를 야기시키는 주요인으로 인식되고 있다. 특히, 도시 강우 유출수에는 중금속, 영양염류 및 부유성, 콜로이드성, 휘발성 유·무기 입자들, 그리고 기타 인간에 의해 합성된 화합물들이 상당량 포함되어 있다. 이러한 오염물질들이 강우로 인하여 주변 수계로 유입되어 수질에 큰 영향을 주고 있다. 특히 중금속이 생활하수에 비해 높은 농도를 보이고 있다[1].

산성비와 불투수면 유출수는 낮은 pH를 가지며 중금속은 낮은 pH에서 쉽게 용존되기 때문에 높은 농도를 나타낸다. 또한 유출계수가 높은 지역은 난류의 영향으로 불투수면의 강우로 인한 초기 유출수에 중금속의 농도는 높을 것이다.

그 중 도시 강우 유출수에 어떠한 금속 이온들이 존재할 가능성이 있지만, 수계에 가장 많은 악영향을 미치는 것으로 알려진 금속은 Cu, Pb, Cd, Zn 이다. 이러한 중금속들은 포장도로, 타이어, 자동차 부품의 마모 등으로 인해 발생되고 있다. 따라서 중금속을 처리하기 위하여 많은 연구가 진행 중이다. 저농도의 중금속을 함유하고 있는 도시 우수의 처리는 환경의 질적인 측면뿐만 아니라 물의 재사용 측면에서 전 세계적으로 중요하다. 이온교환, 액상 추출, 전기투석, 침전, 역삼투법과 같은 다양한 방법들로 수계로 방류되기 전에 강우 유출수를 처리하면 만족할만한 처리효율을 나타내지만,

* 강원대학교 환경공학과 석사과정
** 강원대학교 환경공학과 학사과정
*** 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사

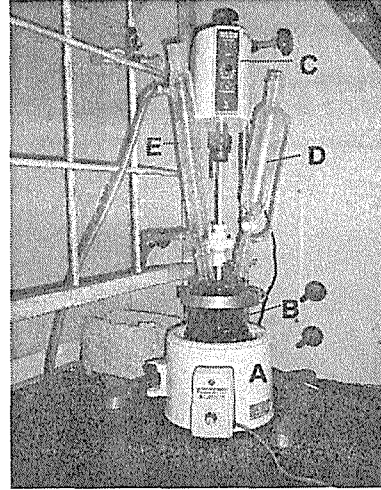
대부분의 물리·화학적 처리기술들은 처리비용이 너무 높거나 기술적으로 너무 복잡한 단점을 지니고 있다. 따라서 활성탄, 철 산화 코팅 모래, 제올라이트, 쌀겨 및 톱밥 등과 같은 저가(low-cost)의 흡착제를 이용한 중금속 흡착제가 많이 연구되고 있다[2]~[4]. 최근에 상대적으로 높은 비표면적과 표면전하 특성을 가진 양성적인(amphoteric) 물질들이 중금속 흡착에 사용되고 있다. 과거에는 실리카 모래, 입자형 활성탄(GAC), 철산화물과 같은 특정 여재의 중금속 흡착거동을 많이 연구해왔다. 망간 산화물들 역시 Pb, Cu, Cd, Zn 를 포함한 중금속과 친화력을 갖고 있음이 밝혀졌다. 망간 산화물들은 그들의 PZC(point of zero charge)보다 더 높은 pH에서 매우 높은 음전하를 가지며, 이러한 특성으로 인해 일반적으로 pH가 증가할수록 양이온 흡착능이 증가하는 특성을 보인다. 이러한 망간 산화물을 코팅하는 방법 중 BCM[5] (Birnessite Coating Method)이 있다. BCM이란 자연적으로 발생가능한 Mn^{4+} 의 비결정질 산화물인 Birnessite (manganous manganite, $\delta-MnO_2$)를 여재에 코팅하는 방법이다. BCM도 여러 방법이 있는데 그 중 Cole at al.(1947)[5]가 제안한 방법을 적용하였다. 이 방법은 $KMnO_4$ 용액을 가열하여 $80^{\circ}C$ 이상에서 생성되는 $Mn(OH)_2$ 를 고농도의 HCl 로 산화시킨 후, 생성된 $\delta-MnO_2$ 를 여재에 코팅하는 방법이다. 흡착제 소재로 사용된 폴리프로필렌은 철, 알루미늄, 실리카를 이용한 여재에 비해 원료가 풍부하고 저렴하며, 제조법이 간단하다. 그밖에 수분에 따른 강도 변화가 적고 비중이 0.92로 수면에 부유하므로 제거가 용이하다. BCM 흡착제는 2가 양이온에 흡착 효과가 높은 망간 산화물로 다른 물리화학적 방법에 비해 처리비용이 적게 들고 절차가 간단하며 제조시간도 한 시간 이내로 짧은 편이다. 실제 불투수면 유출수의 조건에 근접하기 위해 춘천의 강우강도를 기준으로 실험을 하였다. 춘천의 경우 2004년 4~8월을 기준으로 총 26회의 강우강도가 5 mm/hr의 값을 나타냈다[6]. 이 값은 $1m^2$ 당 83 ml/min의 유량을 보이는 값으로 연속식 흡착 실험의 기준으로 삼았다. 이렇게 코팅한 여재의 표면 특성을 색상, SEM 및 FT-IR을 분석하여 살펴보았으며, 코팅 여재에 의한 중금속 이온들(Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+})에 대한 흡착효율을 조사하였다.

2. 실험 장치

2.1 BCM

실험에 사용된 여재로는 P.P.(Polypropylene)을 사용하였다. 시약인 $KMnO_4$ 는 Yakuri Pure Chemical사 제품을 사용하였다. P.P.여재는 1M의 HNO_3 으로 세척한 후 사용하였다. 여재와 시약을 혼합 시에는 가열과 교반을 동시해 수행되기 때문

에 여재의 변화를 한눈에 알아볼 수 있는 Heating Mantle과 교반속도를 조절할 수 있는 교반기를 설치하였다(Fig. 1).



[A : Heater, B : Pyrex vessel for reaction, C : Stirrer, D : Dropping funnel for HCl, E : Condenser]

Fig. 1 A manufacturing BCM system

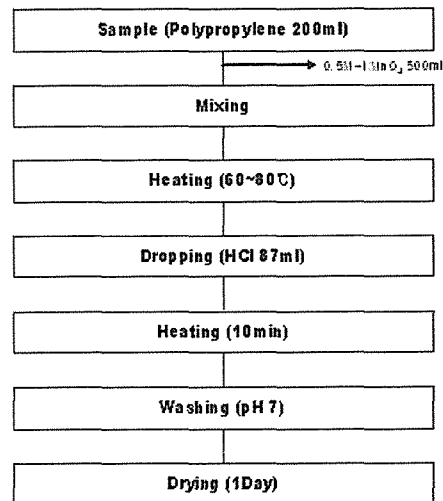


Fig. 2 A manufacturing BCM process

끓는점에 도달했을 때 온도를 $60\sim 80^{\circ}C$ 로 유지하여 충분한 MnO_2 의 환원이 이루어지도록 하였다. HCl 원액은 뷰렛을 이용하여 한 방울씩 시간 간격을 두고 주입시켰다. 만약 시간 간격을 주지

않으면 Birnessite의 생성시간을 줄이게 되고 여재의 코팅면이 산화되어 코팅이 제거된다. 코팅된 여재는 pH가 중성에 가깝도록 세척을 해주었다. BCM 흡착제의 경우 pH가 높을수록 그 효율이 더 높기 때문이다[7]. 다음으로 여재를 건조시켜 폴리에틸렌 병에 보관하였다. 이러한 일련의 BCM 흡착제의 제조과정은 Fig. 2에 나타내었다.

여재 표면의 구성화합물을 살펴보기 위하여 Nicolet사의 Magna-IR 550 Series 2를 사용하여 FT-IR을 측정하였다.

2.2 회분식

회분식 실험은 BCM 여재의 흡착능력을 알아보기 위한 것으로 반응조는 삼각플라스크(100ml)를 사용하였다. 반응조에 중금속 표준액은 각각 50ml를 주입하고 BCM여재를 첨가하여 Shaking Incubator 에 일정한 온도로 교반하였다. Shaking Incubator 는 Vision Scientific사의 KMC-8480SF로 시계방향의 회전방식을 채택하였다.

2.3 연속식

연속식 실험은 고정상 흡착층에 저농도의 중금속을 제거하는 연속조작의 흡착탑 공정을 적용하였다. Fig. 3은 흡착탑으로 포집된 임시 불투수면 유출수를 상향류식 또는 하향류식으로 통과할 수 있도록 설계하였다. 흡착탑은 직경에 비해 넓은 길이를 이용하여 흡착제의 깊이를 조정가능토록 하여 유동상 및 고정상으로의 변경도 자유롭게 하였다. 흡착제의 역배출을 막기 위해 하단부에는 다공성의 필터를 설치할 수 있도록 하였다. 흡착탑의 재질은 중금속이온과 반응이 일어나지 않는 아크릴 재질로 하였다.

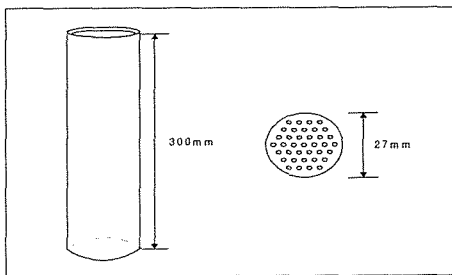


Fig. 3 Adsorption column drawing

3. 실험방법

3.1 회분식

(1) 실험조건

회분식 실험은 초기를 기준으로 1시간 동안의 반응시간을 조건으로 하였다. 그 외의 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Experimental condition

Metal type	Pb, Cu, Cd, Zn
Conc.	2 ppm
Shaker speed	150 rpm
Adsorbent amount	0.5 g
Temp.	20°C
pH	3~4
AAS RSD	0~10%
Reaction time	0~60 min

(2) 실험절차

흡착실험에 사용된 Pb, Cu, Cd, Zn 용액은 $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ 그리고 $Zn(NO_3)_2$ 를 각각 1000ppm의 stock solution으로 준비한 뒤, 3차 증류수로 희석하여 실험하였다.

각각 중금속 이온의 흡착실험은 회분식으로 수행되었다. 시료는 0~60분 반응시켜, 여과한 후 여과액은 폴리에틸렌 용기에 보관하였다. Pb, Cu, Cd, Zn의 분석은 AAS (Atomic Absorption Spectro-scropy, nov-AA 300, analytik jena)를 사용하였다.

3.2 연속식

(1) 실험조건

불투수면 유출수의 대부분은 우수에 의존하기 때문에 도시의 강우강도를 조사하였고 춘천시의 04년 기준 26회로 빈도가 높은 값을 토대로 실험하였다. 저농도의 간이실험으로 우수 표면적 $1m^2$ 를 기준으로 하였다. 흡착층은 고정상으로 채택, 농도는 회분식과 같게 하였고 그 외의 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

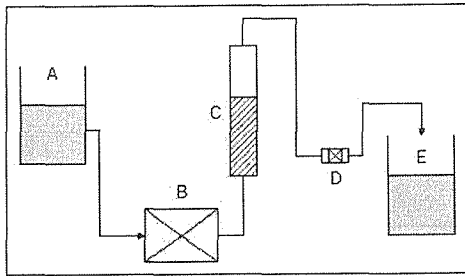
Table 2 Experimental condition

Metal type	Pb, Cu, Cd, Zn
Flow rate	83 ml/min
Adsorbent depth	1 cm
Reaction time	1~12 min

(2) 실험절차

연속식 흡착 공정을 위해 Fig. 4와 같은 연속식 공정 흐름도를 통해 실험장치를 설치하였다. 미리 일정한 유출량을 적용하기 위해 펌프의 토출량을 측정해두었다. 흡착탑의 중앙에 위치하도록 흡착제를 넣어 유리섬유로 고정상이 되도록 했다. 유입탱

크에 중금속 용액을 채우고 펌프를 가동시켰다. 시간에 따른 시료채취를 위해 유출탱크와 가까운 위치에 배출밸브를 설치하였다. 분취한 시료는 폴리에틸렌 용기에 보관하고 분석하였다.



A: tank B: pump C: column D: valve E: tank

Fig. 4 Continuous up-flow method

4. 결과

4.1 코팅 전후의 특성 변화

(1) 색상

Fig. 5는 코팅이 되지 않은 P.P.(좌)와 코팅된 BCM 흡착제(우)의 색상 변화를 나타낸 것이다. 코팅된 여재는 흑갈색을 띠었다.

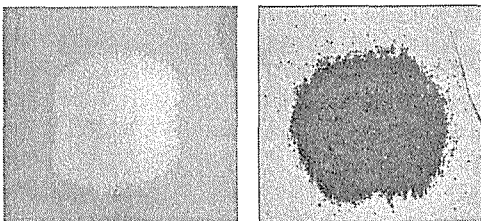


Fig. 5 Variation of color before and after coating

(2) SEM

Fig. 6은 코팅이 되지 않은 P.P.(좌)와 코팅된 BCM 흡착제(우)의 표면을 100배 확대하여 비교한 SEM 사진이다. 코팅 전의 P.P. 여재의 표면은 매끈한 반면, 코팅 후 P.P. 여재는 표면이 거칠어지고 표면적이 넓어진 것을 확인할 수 있었다.

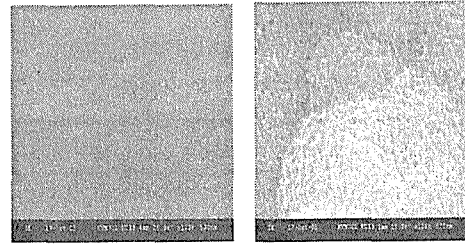


Fig. 6 Variation of surface area before and after coating

(3) FT-IR

Fig. 7은 코팅 전·후의 P.P. 여재 표면의 구성 화합물 변화를 살펴보기 위하여 FT-IR을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 코팅 전의 P.P. 여재는 3000~2800 cm^{-1} 범위에 날카롭고, 높은 강도를 갖는 피크를 나타내었다. 이는 대부분이 CH_3 와 CH_2 로 폴리프로필렌의 피크와 99% 일치하는 것으로 나타났다. 1400 cm^{-1} 부근의 피크는 CH_3 와 CH_2 의 그림자 피크이다.

그러나, 망간산화물로 코팅한 P.P. 여재의 표면에는 CH_3 와 CH_2 피크는 상당부분 감소하고, 3500~3200 cm^{-1} 범위에 코팅 전과 달리 부드러운 피크가 생성됨에 따라 -OH기가 생성된 것을 확인할 수 있었다. -OH기는 흡착 또는 이온교환 반응에서 활성표면 site로 작용하는 것으로 추측된다.

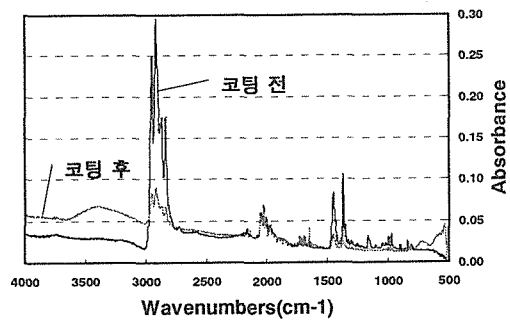


Fig. 7 FT-IR Spectra of P.P. before and after coating

4.2 회분식 공정 흡착효율

Fig. 8은 시간에 따른 중금속 흡착효율을 나타낸 것이다. 반응시간 초기(5분)의 경우는 $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$ 로 나타났다. 반응시간 1시간을 기준으로 살펴보면 중금속들의 흡착효율은 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ 순으로 나타났다. 흡착효율을 살펴보면 각각 99.4%, 98.9%, 96.7%, 그리고 95.7%로 나타났다.

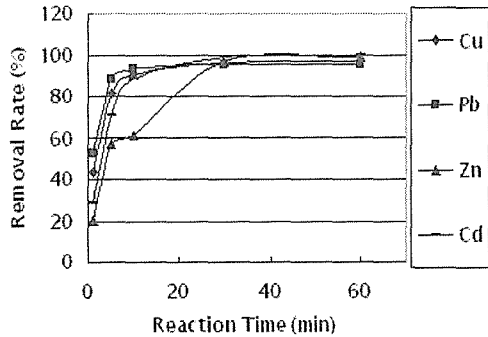


Fig. 8 Adsorption rates for each component of four metal solutions

4.3 연속식

(1) pH 변화에 따른 특성

Fig. 9는 중금속 Cu 이온의 연속식 공정에서 pH 변화에 따른 흡착효율의 변화를 나타낸 것이다. pH가 높을수록 더 좋은 효율을 보이는 것을 알 수 있었다.

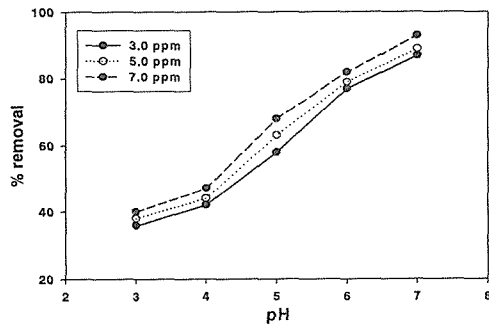


Fig. 9 Cu²⁺ Removal (30min)

(2) 중금속 별 파과곡선 비교

Fig. 10은 제거 후의 농도에 대한 초기 농도의 비를 시간에 따라 나타낸 파과곡선이다.

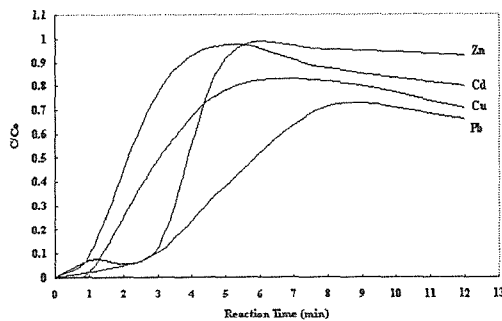


Fig. 10 Break-through curve (depth 1cm)

0~12분 동안 흡착효율의 변화를 알 수 있었는데, 그 결과 흡착제의 초기 제거율이 90%정도로 높았다. 그리고 시간이 지남에 따른 파과곡선의 폭의 변화가 적었으며 굴곡의 주기 또한 길어짐을 알 수 있었다. 또한 흡착층 깊이의 1cm 경우 Pb > Cu > Cd > Zn 순의 흡착효율을 보였다. 이는 초기반응의 회분식 실험과 비슷한 결과이다.

5. 결론 및 고찰

1. BCM을 통해 만들어진 흡착제의 표면은 눈에 띄는 변화를 보였고 FT-IR 측정 결과 -OH기의 활성을 보였다. 수중의 Birnessite는 이산화망간의 이성질체로 -OH기를 가진 중심 양이온인 망간의 형태로 되어있다. 이를 통해 중금속 제거에 기여하는 작용으로 -OH기를 통한 흡착 그리고 중심 양이온의 이온교환을 추측해볼 수 있다.

2. 회분식 공정을 통해 Cu, Zn, Pb, Cd,의 BCM 흡착 효율을 측정한 결과 1시간 기준으로 95%가 넘는 효율을 보였다. 그리고 흡착속도는 일정시간이 지남에 따라 급격히 낮아짐을 알 수 있다. 이는 흡착 메커니즘의 이해를 필요로 한다. 반응초기의 중금속 이온들의 흡착특성은 주로 중금속 이온들의 불용성 금속 착물 형성에 의해 또는 여재 표면에 중금속 흡착에 의한 것으로 알려져 있다. 또한 이후의 중금속 흡착속도가 감소하는 것은 여재의 공극구조 내부로 이온들의 확산 때문인 것으로 추정하고 있다.

3. 연속식 공정을 통하여 초기 pH 따른 Cu 이온의 흡착효율을 비교한 것에서 pH가 높음에 따라 제거효율이 높아짐을 알 수 있고, 중금속 별 BCM 흡착제의 파과곡선은 초기에 높은 효율을 보이는 S자형의 곡선을 나타내었다. 이를 통해 중금속이온의 표면 흡착 및 탈착과 내부 확산의 주기적인 반복으로 점차 효율이 떨어지는 특성을 예상할 수 있었다. 초기의 높은 효율은 불투수면 가정 하의 유출수내 중금속과 흡착제간의 흡착 작용이 시간적 일치를 보이며 오염물 제거에 효과적임을 보여주었다.

참고 문헌

- [1] D. Liu, J. J. Sansalone, F. K. Cartledge, "Adsorption Characteristics of Oxide Coating Buoyant Media for Storm Water Treatment.(1); Batch Equilibria and Kinetics", *Journal of Environmental Engineering*, Vol.130, No.4, pp.374-382, 2004.

- [2] S. Al-Ashen, Z. Duvnjak, "Sorption of heavy metals by canola meal", *Water Air Soil Pollution*, Vol.114, pp.251-276, 1999
- [3] A. Jang, Y. Seo, P. L. Bishop, "The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch", *Environmental Pollution*, Vol.133, pp.117-127, 2005
- [4] S. K. Pitcher, R. C. T. Slade, N. I. Ward, "Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites", *Science of the Total Environment*, Vol.334-335, pp.161-166, 2004
- [5] W. F. Cole, A. D. Wadsley and A. Walkley, "An X-ray diffraction study of manganese dioxide", *Trans. Electrochem. Soc.*, Vol.92, pp.133-158, 1947
- [6] 심혁호, 최중대, 임경제, 신용철, 류창원, 신경식, "경사농경지에서의 토사유출 저감방안 연구", *대한상하수도학회 한국물환경학회 공동출재학술발표회 논문집*, pp.584, 2005
- [7] D. Liu, Z. Teng, J. J. Sansalone, F.K. Cartledge, "Surface characteristics of sorptive-filtration storm water media. I: low-density($\rho_s < 1.0$) oxide-coated buoyant media", *Journal of Environmental Engineering*, Vol.127, No.10, pp.868-878, 2001
- [8] D. Liu, Z. Teng, J. J. Sansalone, F.K. Cartledge, "Surface characteristics of sorptive-filtration storm water media. II: higher specific gravity($\rho_s > 1.0$) oxide-coated fixed media", *Journal of Environmental Engineering*, Vol.127, No.10, pp.879-888, 2001
- [9] D. Liu, J. J. Sansalone, F. K. Cartledge, "Adsorption characteristics of oxide coated buoyant media($\rho_s < 1.0$) for storm water treatment. I: Batch equilibria and kinetics", *Journal of Environmental Engineering*, Vol.130, No.4, pp.374-382, 2004
- [10] D. Liu, J. J. Sansalone, F. K. Cartledge, "Adsorption characteristics of oxide coated buoyant media($\rho_s < 1.0$) for storm water treatment. II: Equilibria and kinetic models", *Journal of Environmental Engineering*, Vol.130, No.4, pp.383-390, 2004
- [11] P. A. Brown, J. M. Brown, S. J. Allen, "The application of kudzu as a medium for the adsorption of heavy metals from dilute aqueous wastestreams", *Bioresource Technology*, Vol.78, pp.195-201, 2001