

활성탄소섬유를 이용한 다성분 중금속 이온의 흡착

심재운, 이상문, 정종현*, 오원진*, 유승곤
충남대학교 화학공학과, 한국원자력연구소*

Adsorption of multicomponent heavy metal ions on Activated Carbon Fiber

J.W.Shim, S.M.Lee, C.H.Jung*, W.Z.Oh*, S.K.Ryu
Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University
Korea Atomic Energy Research Institute*

서론

원자력 발전소에서 발생하는 방사성 폐기물들은 일반 산업 폐기물과는 달리 인체에 유해한 방사능을 띠고 있으므로 이들을 안전하게 처리하여 인간과 환경으로부터 격리시켜야 한다. 우리 나라에서 발생하는 방사성 폐액은 저 준위 폐액으로 방사능 준위는 낮지만 발생량이 많으며, 이러한 폐액은 환경으로 방출하거나 재순환 시키기 전에 방사능 준위를 충분히 낮추어야 한다.

현재, 이 방사성 오염 물질을 화학적·전기 화학적 혹은 물리적인 방법으로 제거하는 제염(Decontamination) 기술중 이온교환 방법이 많이 사용되고 있으나, 제염 후 다량의 이온 교환수지 폐기물이 발생하는 단점이 있다[1]. 따라서, 제염폐액 속에 이온 상태로 존재하는 방사성 이온중 중금속 이온의 분리 및 정화를 위한 공정으로 흡착이 연구되고 있다[2].

근래에 Ryu등[3]의 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber)를 이용한 중금속 이온의 흡착 연구 결과 중금속 이온의 분리 및 정화에 활성탄소섬유가 우수한 것으로 보고하였으며, 이는 수처리 및 환경 분야에서의 활성탄소섬유의 응용 가능성을 제시한 것이라 할 수 있다.

따라서 본 실험에서는 3가지 이상의 중금속 이온이 혼합된 다성분 제염폐액하에서의 활성탄소섬유의 흡착능을 조사하고, 흡착 최적 조건을 도출하여 대형화에 필요한 자료로 이용하고자 하는데 그 목적이 있다.

실험

각 단계의 실험에 사용한 흡착제는 본 실험실에서 제조한 K-18인 핏치계 활성탄소섬유(K-18)로서 77K에서 N₂ 흡착을 통해 측정된 비표면적은 1800m²

/g 이었으며, 평균 기공 반지름은 11Å 이었다.

흡착 용액인 모의 제염폐액은 (주)Merk에서 제조한 순도 99.5%의 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 VOSO_4 를 2차 증류수에 넣어 질소를 불어넣으면서 0.15~10mM의 농도로 준비하였다. 모의 제염폐액의 pH는 0.1N HCl과 0.1N NaOH로 조절하였다.

활성탄소섬유는 증류수로 세척한 후 진공, 실온에서 약 하루 동안 건조시켰다. 0.1g의 활성탄소섬유를 삼각 플라스크에 넣은 후 100ml의 모의 제염폐액을 가하고 항온 교반조에서 교반하여 회분 흡착 실험을 행하였다.

칼럼의 경우는 1~2g의 활성탄소섬유를 흡착 칼럼에 충전한 후 실험중 유속에 따른 충전 밀도의 변화를 방지하기 위해 유리 섬유로 상부를 채우고 유출액 채취탭이 연결된 실리콘 마개로 봉하였다. 흡착 칼럼(내경 1cm, 길이 10cm)은 항온조에 연결하여 25°C가 되도록 하였다.

모의 제염폐액은 미량펌프 (polystaltic pump, Haakebuchler Co.)를 이용하여 1~2ml/min의 유속으로 공급하였으며, 편류효과(channeling)를 감소시키기 위해 상향 흐름으로 하였다. 칼럼을 통과한 유출 용액을 각 시간별로 채취하고 원소분석기(Atomic Analyser)를 이용하여 각각의 농도를 측정하였다.

결과 및 토론

3성분의 중금속 흡착

Fig. 1은 크롬(VI), 구리(II), 니켈(II)의 3성분 혼합물의 농도가 1mM일 때의 용액의 pH에 대한 회분 흡착 실험 결과이다. 크롬(VI)은 pH 3에서 43mg/g을, 구리(II)는 pH 5에서 29mg/g을, 니켈(II)는 pH 4에서 12mg/g의 최대 흡착량을 각각 보여주었다. pH 6~7에서 구리와 니켈이 흡착이 거의 이루어지지 않는 것은 침전이 일어나기 때문이다.

Kragten(4)은 용액의 pH와 몰농도에 따른 중금속 이온들의 침전 영역을 이론식을 통해 구하였으며, 구리와 니켈의 경우 1mM의 농도일 때 pH 6~7에서 침전이 일어난다고 하였다. 1mM의 농도에서 크롬(VI)이 니켈(II)이나 구리(II) 보다 흡착량이 큰 것으로 보아 크롬(VI)이 니켈(II)과 구리(II) 보다 우선적으로 흡착되며, 이는 수용액상에서의 중금속 이온의 산화가 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 2는 크롬, 구리, 니켈 이온의 농도가 각각 1mM, 1.5mM, 2mM 일 때의 pH에 대한 흡착 결과이다. 구리, 니켈의 농도가 1.5~2 배로 증가하였음에도 불구하고 각 이온의 흡착 곡선이 Fig. 1과 비슷함을 볼 수 있다. 또한 각 이온의 농도가 달라도 pH 6~7에서 이온이 침전되는 것을 볼 수 있다. 이는 3성분 제염폐액의 흡착이 용액의 농도보다 pH에 의존됨을 의미한다.

Fig. 3은 활성탄소섬유(K-18)을 충전한 흡착탑에 크롬(VI), 니켈(II), 구리(II)의 3성분 모의 제염폐액을 흘려 보냈을 때의 파과곡선이다. 크롬(VI)과

니켈(II)은 전형적인 파과곡선을 나타내며 흡착이 잘됨을 볼 수 있다. 그러나 구리(II)는 흡착이 거의 없으며 칼럼을 그대로 통과하고 있다. 이는 Fig. 1에서 흡착량의 크기가 크롬 > 구리 > 니켈인 결과와도 잘 일치한다.

다성분 흡착 계에서는 각 흡착질의 흡착제에 대한 선택도 차이에 의해 특정 성분의 농도가 초기 농도 값을 초과하는 초과농도(excess concentration) 현상이 발생하는데, Fig. 3에서는 처리 시간이 40hr 일때 크롬과 구리의 유출 농도가 초기 농도 값을 초과하지 않으면서 농도 곡선이 다시 감소하는 것이 일반적인 초과농도 현상과 달랐다. 이것은 활성탄소섬유가 흡착 최대 능력을 발휘하지 못하였음을 의미하며, 니켈과 구리의 파과곡선이 완전히 발달된 파과곡선을 갖지 못한 것으로 보아 흡착칼럼의 길이가 처리량에 비해 짧기 때문인 것으로 판단된다.

4성분의 중금속 흡착

Fig. 4는 바나듐, 니켈, 구리, 크롬의 4성분 모의 제염폐액에 대한 흡착 실험 결과로 3성분 중금속 흡착에 비해 상당히 복잡한 흡착 거동을 보여주고 있으며, 상대 농도의 값이 비교적 높게 나타났다. 4성분 각각을 비교해 보면 구리와 니켈이 바나듐이나 크롬에 비해 흡착 선택도가 떨어지고 있다. 이는 3성분 흡착에서와 같이 pH의 변화에 따른 특정 이온의 침전 여부 외에 흡착을 저해하는 다른 요인이 있음을 암시한다.

수용액 속에 존재하는 중금속 이온들은 용액의 pH 및 농도에 따라 수화물 형태가 달라지게 되는데[4,5], 바나듐과 크롬은 수용액 상에서 6가로 존재하므로 2가로 존재하는 구리와 니켈보다 활성탄소섬유에 우선적으로 흡착된다고 할 수 있다. 이는 Fig. 4에의 파과곡선이 흡착이 잘되는 바나듐과 크롬, 흡착이 잘 안되는 구리와 니켈의 두 가지로 나누어져 있는 것으로 알 수 있다.

참고문헌

1. D. Bradbury, *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 3*, BNES, Bournemouth, UK(1983).
2. M. J. Zamzow, B. R. Eichbaum, K. R. Sandgren and D. E. Shanks, *Separation Sci. and Tech.*, **25(13-15)**, 1555(1990).
3. S. K. Ryu, J. W. Shim, H. H. Jung, W. Z. Oh and C. H. Jung, *Proceedings of 22nd Carbon Conference*, San Diego, 472(1995).
4. J. Kragten, *Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution*, Ellis Horwood Ltd., Chichester(1978).
5. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chem.*, 5ed., Wiley, NewYork(1988).

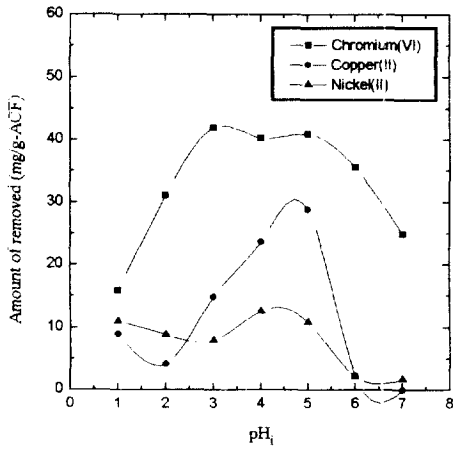


Fig. 1 The removal of heavy metal ions on ACF(K-18) with respect to pH_i at $25^\circ C$, 240rpm, 24hr, initial conc. Cr=1mM, Cu=1mM, Ni=1mM

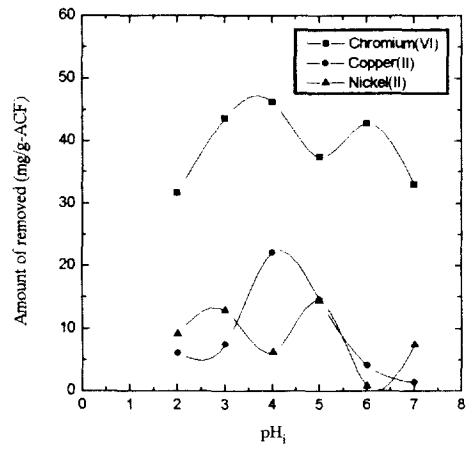


Fig. 2 The removal of heavy metal ions on ACF(K-18) with respect to pH_i at $25^\circ C$, 240rpm, 24hr, initial conc. Cr=1mM, Cu=1.5mM, Ni=2mM

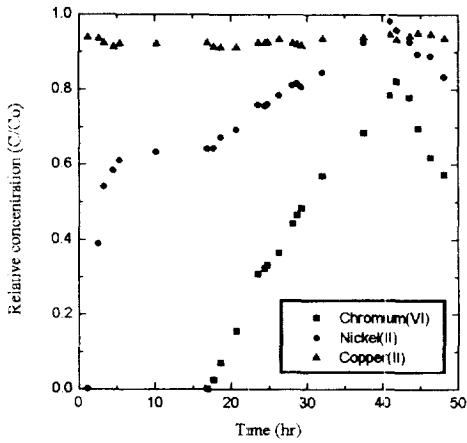


Fig. 3 Breakthrough curves of heavy metal ions through K-18 packed column, flow rate=1.0 ml/min, $pH_i=4.0$, Cr=1mM, Ni=1mM, Cu=1mM.

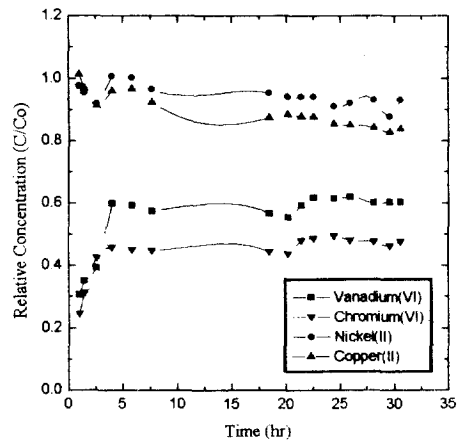


Fig. 4 Breakthrough curves of heavy metal ions through K-18 packed column, flow rate=1.0 ml/min, $pH_i=4.0$, V=10mM, Cr=1mM, Ni=2mM, Cu=1.5mM.