

아민류 침착활성탄의 코발트 흡착특성

강찬순, 안호근, 조규진, 김대수, 이정대, 정미나
순천대학교 화학공학과

Adsorption characteristics of cobalt on amine-impregnated activated carbon

Chan-Soon Kang, Ho-Geun Ahn, Gyou-Jin Cho, Jung-Dae Lee,
Dae-Soo Kim, Mi-Na Jeong
Dept. of Chem. Eng., Sunchon National Univ., 540-742, Korea

서론

최근 산업사회의 발달과 고도의 성장으로 여러 가지 유해물질이 발생하여 환경오염 문제가 심화되고 있어 유해물질 처리제의 개발이 요구되고 있다[1,2]. 폐수 중에는 다양한 중금속이 포함되어 있지만 코발트는 금속광산폐수, 제련소분진, 금속공장폐수, 자동차 배기, 배터리 원료, 원자력 발전소 등에서 발생한다. 특히, 코발트는 인체에 유해한 발암물질이며 식물(벼-백색, 적갈색으로 고사)에도 유해함이 알려져 있고, 가압경수로(pressurized water reactor, PWR)형 원자력발전소에서 발생하는 방사성 폐액에 다량 포함되어 있다[3,4]. 이러한 코발트중에서 Co^{58} 은 방사화물질로 증기발생기 튜브 재질인 인코넬과 같은 금속에 함유된 니켈이 방사화되어 생성된다. Co^{60} 은 밸브나 베어링에 쓰이는 코발트 함유 금속 재질이 부식되어 생기는 부식 생성물 중에 포함된 Co^{59} 가 방사화되어 생성되며, Co^{58} 과 Co^{60} 의 화학적 성질은 동일하다고 알려져 있다. 원자로 냉각수중에 함유되어 있는 전체 방사능코발트 중 10~30% 정도가 0.45 μ m 필터로 여과 가능한 상태로 존재하며 나머지는 용해된 상태로 존재한다. 용해된 코발트는 대부분 2가의 양이온 상태로 존재하지만 조건에 따라 3가, 4가 또는 1가 양이온 상태가 되기도 한다. 또한 방사성 폐액 중에 포함된 유기 화합물들과 결합하여 착체를 형성함으로써 이온교환이 어려운 형태로 존재하기도 한다. 따라서 이러한 코발트의 복잡한 화학특성 때문에 폐액 중의 코발트를 제거하는데 많은 문제점이 있다.

활성탄은 큰 비표면적을 가지며 값이 싸고 흡착력이 뛰어나 각종 흡착제로 사용되고 있으나 활성탄의 흡착력을 보다 더 증가시키기 위한 연구가 많이 진행되고 있다[5]. 이러한 연구의 대부분은 표면에 흡착질과 친화력이 강한 화학물질을 표면에 침착한다. 그 침착물질로는 산-알칼리가 널리 알려져 있다. 본 연구에서는 TEDA(triethylenediamine)와 같은 아민류는 $-NH_2$ 의 비공유 전자쌍이 코발트 흡착에 효과적일 것으로 기대되고 가격이 비교적 저렴하므로 침착물질로 고려하였다. 아민류는 물에 가용인 것과 불용인 것 두 분류로 나눌 수 있다. 폐수중의 코발트를 흡착처리할 때에 침착한 아민이 수중에서도 활성탄에 안정하게 침착될 수 있도록, 중금속 흡착에 효과가 있는 키토산을 혼용하는 방법으로 침착하여 수중 용출실험을 통해 안정성을 확인하고, 침착량을 달리한 여러 아민 침착활성탄의 코발트 흡착특성을 검토하였다.

실험 및 방법

활성탄(AC, activated carbon)은 비표면적이 900m²/g인 야자각을 원료로 한 (주)삼천리사 제품을 사용하였으며 40~60mesh 크기로 분쇄하였다. 정제활성탄(PAC, purified AC) 제조는 증류수로 정제한 후 물중탕에서 12시간 이상 충분히 가열한 후, 100℃의 오븐에서 건조하였다.

정제활성탄에 침착한 아민은 diethylenetriamine(DETA), triethylenediamine(TEDA), N,N-dimethylethanolamine(DMEA), N,N-diethylethanolamine(DEEA), 2-ethylhexyl-

amine(EHA), diethanolamine(DEA)이었고, H_3PO_4 등 무기산 및 키토산도 사용하였다. 침착활성탄은 정제활성탄 40g을, 활성탄에 대하여 10wt%되도록 침착물질 수용액에 각각 넣고, 40℃를 유지하며 rotary evaporator(Yamato Co., Japan)에서 1시간 교반 후, 70℃에서 배기하면서 증발 건조시킨 다음 100℃의 오븐에서 24시간 건조시켜 얻었다. 키토산(chitosan)은 계겹질에서 추출한 Sigma사의 제품(min. 85% deacetylated)을 사용하였다. 키토산 침착활성탄은 5vol% 초산용액에 일정량을 용해시켜 아민 침착과 같은 방법으로 제조하였다 [6].

제조된 침착활성탄의 침착물질 용출실험은 증류수 100cc에 침착활성탄 20g을 넣고 교반시키면서 원하는 시간에 1cc씩 채취하였다. 용출된 각 아민의 농도는 아민의 최대흡수 파장인 198~199nm에서 UV spectrophotometer(HP8453, USA)를 이용하여 미리 작성한 각 물질의 검량선으로부터 계산하였다. 코발트 흡착실험은 batch법으로 하였으며 $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Junsei)를 사용하여 100ppm 코발트 용액제조하고, 각 비이커에 50cc씩 넣은 후 제조한 침착활성탄과 시판 흡착제(CN-100, CN-200, CN-300-11, CN-400-20, CN-CS-137)를 각각 소정량씩 넣고, 25℃로 유지된 shaking incubator(Jeio Tech, SI-900R)를 이용하여 150rpm으로 교반하였다. 48시간 후 여과하고, AA spectrophotometer(Z-5000)를 이용하여 코발트 흡착량을 조사하였다. 또한, TEDA/AC와 DMEA/AC에 대하여는 침착량을 0~50wt%까지 변화시켜 침착활성탄을 제조하고, 위와 동일한 방법으로 흡착특성을 조사하였다. 침착활성탄의 표면은 SEM(S-3500N, Hitachi 사)을 이용하여 관찰하였다.

결과 및 토론

1. 아민 침착활성탄의 용출시험

침착활성탄 용출실험 결과, 침착된 물질들이 수중에서도 어느 정도 안정하게 침착되었는가를 확인해 볼 수 있었다. 수중에서의 안정성 서열은 DETA/AC > TEDA/AC > DEEA/AC > DMEA/AC > EHA/AC > DEA/AC 순으로 조사되었으며, 이들 침착활성탄을 증류수에 넣고 24시간동안 용출실험한 결과 용출농도는 일정한 값을 유지하였다. 여기서 DEA는 침착된 양이 거의 전부 용출되어 침착활성탄으로써 역할을 할 수 없을 것으로 보이나, DETA, TEDA, DMEA는 활성탄 표면에 비교적 양호한 침착 안정성을 보이므로 코발트 흡착에 기여할 것으로 보였다. 그러나 보다 더 안정한 침착상태를 유지할 수 있도록 아민과 키토산을 혼합 침착하는 방법에 대하여도 검토하였는데, 아민만 침착한 경우보다 키토산을 혼용 침착하면 흡착제거율은 거의 유사하나 용출방지 효과가 뚜렷해졌다.

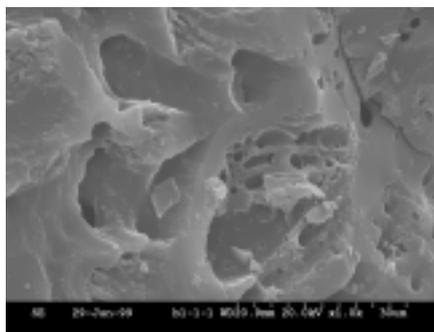
Fig. 1은 고분자 물질인 키토산을 활성탄에 침착하여 1000배로 관찰한 사진을 나타낸 것이다. 1wt%로 침착하면 활성탄 세공부분의 모서리가 원래보다 부드러운 곡선으로 변하고, 양이 5wt%로 늘어나면 키토산이 세공입구를 막으면서 표면에 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다. 그래서 코발트 흡착에는 효과적이거나 수중에 용출되는 아민은 키토산 침착으로 어느 정도 안정화되는 것으로 생각된다.

다시 말해서 침착된 키토산은 아민을 안정화시키면서 가능한 한 코발트 흡착에도 효과적인 물질이어야 한다. Table 1은 키토산 침착활성탄의 여러 증금속에 대한 흡착특성을 조사한 결과이다. 키토산을 침착하면 Co, Cu와 Cd의 흡착제거율은 정제활성탄에 비하여 거의 유사하였지만, Pb의 경우는 키토산의 침착량이 증가할수록 크게 감소함을 보였다. 따라서 키토산을 아민의 용출방지를 위한 물질로 소량 사용하여도 코발트 흡착성능 향상에 큰 영향을 주지 않을 것으로 생각할 수 있다.

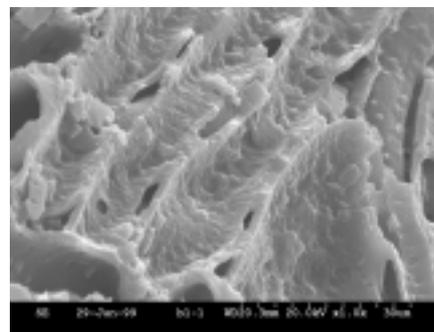
2. 아민 침착활성탄의 코발트 흡착

침착한 아민은 코발트 함유 수용액에 넣으면 용출되는데, 아민 종류에 따라 그 용출 정

도가 달랐다. 먼저, 제조한 아민 침착활성탄의 코발트 흡착제거율을 조사하여, 시판되고 있는 흡착제의 결과와 같이 Table 2에 나타내었다. 코발트의 초기농도는 100pp이었고, 흡착시간은 충분히 흡착평형에 도달할 수 있는 48시간으로 하였다. 코발트 흡착실험 결과, 시판되고 있는 흡착제는 대부분 우수한 흡착력을 보였으며, 제조한 침착활성탄 만을 고려하면 흡착제거율의 서열은 TEDA/AC > DMEA/AC > PAC > DETA/AC > DEEA/AC > EHA/AC > DEA/AC 순으로 나타났다. 특히, TEDA나 DMEA를 침착한 활성탄은 시판되고 있는 흡착제와 비슷하거나 우수한 코발트 흡착력을 가지는 것으로 나타났다. 그러나 TEDA와 DMEA 침착활성탄을 제외한 다른 침착활성탄들은 정제활성탄 보다 코발트 흡착력이 좋지 않으므로 본 연구에서는 TEDA/AC와 DMEA/AC에 대하여 자세히 검토하였다.



1wt% chitosan/AC



5wt% chitosan/AC

Fig. 1. SEM images of chitosan-deposited activated carbons.(×1,000)

Table 1. Removal of Cu, Pb, Cd, and Co on chitosan-deposited activated carbon

Heavy metal	Chitosan loading [%]	Removal[%]
Cu	0	97.7
	1	94.9
	5	95.3
	0	99.2
Pb	1	96.1
	5	84.0
	0	99.9
Cd	1	93.9
	5	96.1
	0	97.1
Co	1	95.1
	5	96.2

Initial conc.: 100ppm, solution volume: 30cc
adsorbent weight: 10g, adsorption time: 24h
adsorption temperature: 25°C

Table 2. Removal of cobalt on various adsorbents

Adsorbent	Adsorbent	Removal[%]
Commercial	CN-300-11	100.0
	CN-200	99.9
	CN-100	99.9
	CN-400-20	99.7
	CN-CS-137	95.2
This study	TEDA/AC	99.9
	DMEA/AC	99.3
	PAC	94.9
	DETA/AC	94.6
	DMEA/AC	91.0
	EHA/AC	88.1
	DEA/AC	87.2
H ₃ PO ₄ /AC	89.5	

Initial conc.: 100ppm, solution volume: 50cc
adsorbent weight: 1g, adsorption time: 48h
adsorption temperature: 25°C

코발트 흡착에 우수한 TEDA/AC와 DMEA/AC의 침착량과 사용량이 다른 조건에서 코발트 흡착제거율을 조사하여 Table 3에 나타내었다. TEDA와 DMEA의 침착량은 0~50wt%로 변화시키고, 활성탄의 양은 0.5g과 1g을 사용하였다. TEDA/AC는 침착량이 늘

어날수록 코발트 제거율이 증가하였으며 20wt%에서 가장 우수함을 보였다. 그리고, DMEA/AC에서도 침착량이 늘어날수록 코발트 제거율이 증가하였으며 30wt%에서 가장 좋은 제거율을 보였다. 결과적으로, 20wt% TEDA/AC와 30wt% DMEA/AC의 경우는 시판 제품 중에서 가장 우수한 CN-300-11(Table 1)과 같은 성능을 보였다. 그리고 안정성은 활성탄에 균일하게 분산될 수 있고 상당한 코발트 흡착효과가 있는 키토산을 혼용 침착하면 어느 정도 해결할 수 있다. 그래서 키토산을 혼용하여 아민 침착량과 키토산 첨가량이 다르게 제조한 침착활성탄의 흡착제거율을 조사하고, 수용액중에서의 안정성을 조사하였다.

Table 3. Removal of cobalt on DMEA and TEDA activated carbon

Impregnated AC	Used weight[g]	Loading[wt%]	Removal[%]
TEDA/AC	0.5g	0	88.4
		5	89.5
		20	99.9
	1.0g	0	94.9
		5	99.1
		20	100.0
DMEA/AC	0.5g	0	88.4
		5	92.9
		30	99.9
	1.0g	0	94.9
		5	99.5
		30	99.9

Initial conc.: 100ppm, solution volume: 50cc,
adsorption time: 48h, adsorption temperature: 25°C

결론

TEDA와 같은 아민류를 이용하여 코발트를 효율적으로 제거할 수 있는 침착물질과 제조방법을 탐색하였다. TEDA와 DMEA 침착활성탄은 수중에서 비교적 안정함을 보였으나, 키토산을 혼용하여 침착하면 보다 안정하게 침착될 수 있었다. TEDA/AC와 DMEA/AC의 코발트 제거율은 시판 흡착제와 유사하였고, 최적 침착량은 TEDA는 20wt%, DMEA는 30wt%임을 알았다. 결과적으로, 정제활성탄에 TEDA와 키토산을 혼용 침착하면 코발트 흡착성능이 향상될 수 있음을 알았다.

사사

본 연구는 2002년도(10차) 산·학·연 공동기술개발 컨소시엄의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 北川睦夫, 김용권, “활성탄 수처리기술과 관리”, 신광문화사, 1995.
2. 나규환 외 4인, “환경독성학개론”, 동화기술, 84, 1997.
3. 양현수, 김영호, 강덕원, 성기방, 공업화학, 10(1), 51(1999).
4. S.-H. Moon, et al., J. of Hazardous Materials, 2831, 1(2002).
5. 하기성, 화학공업과 기술, 14(2), 110(1996).
6. 안호근 외 5인, 대한환경공학회지, 22(2), 203(2000).