산업도금폐수 처리에 사용된 탄소폼 흡착소재의 중금속 탈착 및 회수에 관한 연구

Study on Heavy Metal Desorption and Recovery of the Carbon Foam used in Industrial Plating Wastewater Treatment as Adsorbent

이다영* · 이창구* · 김대운** · 박상현** · 권지향*** · 이상협*,****,†

Da-Young Lee* · Chang-Gu Lee* · Dae-Woon Kim**

Sang-Hyen Park** · Ji-Hyang Kweon*** · Sang-Hyup Lee*,****,†

*한국과학기술연구원 물자원순환연구단 · **한국스미더스오아시스 기술연구소

건국대학교 환경공학과 · *고려대학교 그린스쿨(에너지환경정책기술대학원)

*Center for Water Resource Cycle Research, Korea Institute of Science and Technology

R&D Center, Smithers-Oasis Korea · *Department of Environmental Engineering, Konkuk University

****Green School, Korea University

(Received September 22, 2016; Revised November 28, 2016; Accepted November 30, 2016)

Abstract : We investigated the characteristics of heavy metal desorption and recovery from carbon foam after plating wastewater treatment. The heavy metal desorption depends on solution chemistry because desorption occurred in HCl and H₂SO₄ solution but did not occur in distilled water. Heavy metal desorption efficiency was increased using ultrasonication with desorption solution. The higher ultrasonic power and the longer reaction time improve efficiency. The copper plating rinse solution was treated reliably by carbon foam adsorbent during 200 bed volume. The adsorbed copper was dissolved using desorption solution and recovered by DC power supply. After copper recovery, the reuse efficiency of desorption solution was 84.2%.

Key Words : Carbon Foam, Heavy Metal, Desorption, Recovery, Plating Wastewater

요약 : 본 연구에서는 탄소폼 흡착소재를 이용하여 산업도금폐수로부터 중금속을 흡착 제거한 후 탈착용액을 이용하여 제거된 중금속을 용출하고 회수하는 과정의 특성을 평가해 보고자 하였다. 용액의 조성에 따른 복합 중금속의 탈착 특성을 살펴본 결과 증류수 조건에서는 용출이 관측되지 않았으며, 탈착용액으로 HCl과 H₂SO₄를 이용한 경우 높은 중금속 농도를 나타내었다. 탈착 용액을 이용함과 더불어 물리적 기술인 초음파 처리를 이용한 경우 중금속의 용출이 증진되는 것을 확인하였으며, 초음파 장치의 출력력이 높고 반응 시간이 길수록 효율도 증가하는 것으로 나타났다. 탄소폼 흡착소재를 구리도금 세척수 처리에 적용시켜본 결과 200 반응기부피(Bed volume) 동안 안정적인 제거 성능을 나타내었으며, 흡착된 구리는 탈착용액을 이용하여 용출시킨 후 직류 전원 장치를 이용하여 회수할 수 있었다. 또한 구리가 회수된 탈착용액은 재이용 효율은 84.2%로 나타났다.

주제어 : 탄소폼, 중금속, 탈착, 회수, 도금폐수

1. 서론

수중에 존재하는 중금속은 수환경에서 이동성과 독성, 그리고 비분해성 특성을 나타내어 주요 무기 오염물질로 간주되어왔다. 이들은 수중 생물에게 직접적인 독성을 나타낼 뿐만 아니라 먹이사슬을 통해 축적되어 전달됨으로 반드시 제거가 필요하다.¹⁾ 중금속은 군사, 산업, 농업, 그리고 폐기물 처리와 같은 다양한 분야에서 전 세계적으로 다량 발생되고 있으며, 특히 산업폐수의 경우 다양한 중금속이 수백 mg/L 이상의 높은 농도 존재하여 이들의 적절한 처리와 자원의 회수가 필요한 실정이다.^{2,3)} 수중에 존재하는 중금속의 제거를 위해 일반적으로 화학적 침전이나 석회 응집, 이온 교환, 역삼투, 그리고 용매 추출법 등이 사용되어왔다. 하지만 이러한 기존의 방식들은 낮은 농도로 존재하는 중금속의 처리에 효과적이지 못하거나 또는 처리 비용이 비싸다는 단점을 가진다.¹⁾

흡착 기술은 중금속 제거 성능이 뛰어나지만 뿐만 아니라 현장 조건에 적용이 간편하고, 슬러지를 발생시키지 않으며, 선택적 흡착 및 재생 흡착의 가능성을 가지는 등의 다양한 장점을 가지고 있어 폐수처리에 널리 이용되어 왔다.⁴⁾ 이에 지난 수십 년간 흡착 기술과 관련된 흡착제 연구를 통해 수중의 중금속 또는 준금속(비소 등) 제거의 효율과 경제성의 현격한 향상을 가져올 수 있었다. 하지만 사용된 흡착제의 재이용이나 산이나 알칼리, 킬레이트제와 같은 재생 용제를 이용한 중금속의 회수에 대한 관심은 부족한 실정이며, 오직 몇몇 연구자들에 의해서 폐기 전 사용 흡착제의 관리와 거동에 관한 연구가 이루어졌다.^{4,5)}

탄소폼은 스펀지 형태의 탄소물질로 열린 구조(Open cell)를 가지고 있어 비표면적이 크고 가벼우면서도 강도가 크고, 열과 전기의 관리 능력이 뛰어나다. 이러한 특성으로 인해 촉매의 지지체나 용융 금속이나 부식성 화학물질의 필터, 공극 전극, 그리고 충격이나 에너지, 음향의 흡수제

† Corresponding author E-mail: yisanghyup@kist.re.kr Tel: 02-958-6945 Fax: 02-958-5839

로 널리 이용되어왔다.⁶⁾ 탄소폼은 손쉽게 구할 수 있는 풍부한 전구체를 이용하여 저렴한 비용으로 간편하게 합성할 수 있어 저비용 흡착제로써 큰 잠재능력을 가지고 있다. Liu 등⁷⁾은 낙엽송의 톱밥을 이용하여 탄소폼을 제조하였고 이를 가스상 톨루엔 흡착에 적용시킨바 있으며, Burke 등⁸⁾은 탄소폼의 표면을 화학 산화시킨 후 수증기 제거에 이용한바 있다. 또한 본 연구팀에서는 폐놀 기반의 탄소폼을 합성하여 이를 실험실 수준 중금속 제거 및 재이용과 현장 도금폐수처리 및 독성영향 분석을 수행한바 있다.^{9,10)} 하지만 탄소폼 흡착소재에 흡착된 중금속을 탈착하여 재이용하는 연구는 전무한 실정이며, 개발한 탄소폼 흡착소재의 활용성을 향상시키기 위해 재생과 재이용, 그리고 자원회수에 관한 연구는 반드시 필요하다.

따라서 본 연구에서는 현장 도금폐수 처리에 이용된 탄소폼 흡착소재를 이용하여 탈착 실험을 수행하였으며, 이를 통해 복합 중금속의 탈착 거동을 살펴보았다. 또한 탄소폼 흡착소재를 구리도금 세척수의 처리에 이용하여 적용성을 살펴보았으며, 흡착된 구리는 단일 중금속 탈착을 통해 용출시켰다. 용출된 구리는 전기적 회수 방식으로 회수한 후 회수된 구리의 특성을 분석하였으며, 전기적 방식으로 재생된 탈착 용액은 구리 용출에 재이용하여 재이용 효율을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 장치

본 연구에서 사용한 탄소폼은 (주)한국스미더스오아시스와 공동으로 연구개발한 중금속 흡착소재로 자세한 합성방법은 이전의 연구에 잘 소개되어 있다.^{9,10)} 간략하게는 폐놀수지를 포름알데하이드와 염기촉매의 배합을 통해 합성하고, 혼합물은 황산을 이용하여 중화시킨다. 진공 탈수 방식으로 수분함량을 조정한 후 알킬 에테르 계열의 계면활성제와 유기산 경화제, 탄화수소 발포제, 그리고 산화철 파우더(Fe_2O_3 , Reagent grade, Daejung Chemicals, Korea)를 함께 충분히 교반하고 혼합물은 몰드에서 성형한다. 합성 발포체는 대류 오븐에서 숙성시킨 후 질소 분위기하에서 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 탄화시킨다.¹⁰⁾ 제조된 탄소폼은 적당한 크기로 성형하여 흡착제로 실험에 이용하였다.

탈착 실험에 이용된 화학약품은 모두 시약등급(Reagent grade)의 제품을 구입하여 이용하였으며, 초순수(>18.2 M Ω)를 이용하여 용액의 준비와 희석을 진행하였다. 용액에 존재하는 양이온의 농도는 유도 결합 플라즈마 발광 분석법(ICP-OES, Prodigy ICP, Teledyne Leeman Labs, USA)을 이용하여 측정하였으며, 구리도금 세척수에 존재하는 음이온의 농도는 이온 크로마토그래피(IC, Metrohm, Switzerland)를 이용하여 측정하였다. 흡착 및 탈착 실험 전후의 탄소폼 화학 성분변화는 X-선 형광 분석계(XRF, ZSX Primus II, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였으며, 비교를 위해 탄소

Table 1. Chemical compositions of carbon foam: (a) raw, (b) after adsorption, and (c) after desorption

Type	Unit	K	S	Ca	Fe	Cu	etc.
(a)	mass%	13.70	11.70	2.97	70.20	-	1.43
(b)	mass%	0.12	12.90	4.82	51.70	19.80	10.66
(c)	mass%	0.10	70.40	1.06	22.10	2.06	4.28

성분(C, 97.5% 이상)을 제외한 화학 성상을 Table 1에 나타내었다. 탄소폼 표면의 중금속 결정을 살펴보기 위해 주사전자현미경(SEM, Quanta 250 FEG, FEI, USA)을 이용하였다.

2.2. 복합 중금속 탈착 실험

복합 중금속 탈착 실험을 위해 본 연구팀의 도금폐수처리 현장 파일럿 실험에 이용된 폐탄소폼을 회수하여 실험에 이용하였다.¹⁰⁾ 회수된 탄소폼 블록의 크기는 3.0 $\times$ 2.5 $\times$ 1.0 cm의 크기로 우선 그늘에서 충분히 풍건한 후 수분을 완전히 제거하기 위해 105 $^{\circ}\text{C}$ 의 대류식 건조기(Convection Oven, CO-150, Han Yang Scientific Equipment Co., Ltd, Korea)에서 18시간 동안 건조해 주었다. 이후 건조된 탄소폼을 0.5 $\times$ 0.5 $\times$ 0.5 cm로 잘라서 실험실규모 복합 중금속 탈착 실험에 이용하였다.

먼저 용액의 화학조성이 복합 중금속의 탈착에 미치는 영향을 살펴보기 위해 산세척에 대표적으로 이용되는 HCl과 H_2SO_4 를 비교해 보았으며 대조군으로 증류수 상태에서의 중금속 탈착을 살펴보았다. 이를 위해 1.0 g의 폐탄소폼을 100 mL의 탈착 용액이 들어있는 분해병에 넣고 초음파발생장치(Ultrasonicator, Elmasonic P 30 H, Elma, Germany)를 사용하여 37 kHz의 초음파를 100 W의 출력으로 한 시간 동안 반응시킨 후 진탕기(Shaking Incubator, JSSI-100C, JS Research Inc., Korea)를 이용하여 150 rpm에서 1시간 동안 추가 교반시켜주었다. 또한 실험에 사용된 산의 농도가 복합 중금속 탈착에 미치는 영향을 알아보기 위해 산의 농도를 0.25, 0.5, 1, 그리고 2 M로 변화시키면서 실험을 진행하였다.

물리적인 처리 기술이 복합 중금속의 탈착에 미치는 영향을 살펴보기 위해 대표적인 물리적 처리 기술인 초음파 주사 방법을 적용시켜 보았다. 1.0 g의 폐탄소폼을 100 mL의 0.25 M H_2SO_4 탈착용액이 들어있는 분해병에 넣고 초음파를 출력 30, 50, 70, 90, 그리고 100 W로 변화시키며 복합 중금속의 탈착을 평가해 보았으며, 초음파의 노출시간 또한 30, 60, 120, 180, 그리고 300분으로 변화시키면서 실험을 진행하였다. 초음파 노출시간 이외의 반응시간 동안에는 진탕기를 이용하여 150 rpm에서 교반하여 전체 반응시간이 일정하도록 하였다. 실험이 끝난 후 상등액을 샘플링하여 0.45 μm 실린지 필터(PTFE syringe filter, Millipore, USA)를 이용하여 고액분리한 후 탈착된 복합 중금속의 농도를 ICP-OES를 이용하여 측정하였다. 모든 실험은 두 번 반복 진행하였으며 각 조건에 따른 표준편차를 결과와 함께 그림에 나타내었다.

2.3. 구리 세척수 처리 및 회수 실험

탄소폼 흡착소재의 현장 폐수 처리 실험을 단일 중금속 용액인 구리 세척수 처리에 적용하여 처리 성능을 살펴보았다. 실험에 사용된 탄소폼 흡착소재는 현장형 탄소폼을 $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ cm로 잘라서 내경 3 cm, 높이 10 cm의 Plexiglas 칼럼에 충전해 주었다. 실험은 상향류 연속 주입방식으로 진행하였으며, 실험에 사용된 현장 구리 세척수의 성상은 Table 2에 나타내었다. 구리 세척수의 주입은 연동펌프(Peristaltic pump, Masterflex, Germany)를 이용하여 현장 처리 공정 시간을 고려한 EBCT (Empty Bed Contact Time)=2 시간의 유량으로 주입하였으며, 유출수는 분액 수집기(Fraction collector, GILSON FC203B, USA)로 수집하여 분석하였다. 구리 세척수에 대한 칼럼의 처리성능이 포화가 발생한 후 폐탄소폼을 칼럼으로부터 수집하여 105℃의 대류식 건조기에서 18시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 이후 폐탄소폼으로부터의 구리 탈착 실험은 복합 중금속 탈착 실험에서 선정된 용액과 탈착 조건을 이용하여 진행하였으며, 탈착된 중금속의 농도는 ICP-OES를 이용하여 측정하였다.

탈착된 구리를 탈착용액으로부터 회수하기 위한 전기적 구리회수 실험을 수행하였다. 전기적 구리회수를 위해 직류 전원장치(DC Power Supply, SMART, RDP-305, Korea)를 이용하였으며 양극에는 고밀도 탄소폼을 음극에는 알루미늄 판을 사용하였다. 탈착 용액 450 mL를 1 L 비커에 넣고 탄소폼과 알루미늄 판을 5 cm 간격으로 고정해 주었다. 이후 직류 전압의 세기를 5, 7.5, 그리고 10 V로 변화시키며 시간에 따른 구리의 회수를 탈착 용액 중의 구리 농도 변화로 측정하였다. 이후 구리가 회수된 탈착 용액은 다시 폐탄소폼의 구리 탈착에 사용하였으며 구리 탈착 농도의 변화를 측정하였다. 또한 음극의 알루미늄 판에 회수된

Table 2. Chemical compositions of copper plating rinse solution

Components	Unit	Value
pH	-	7.05
Cations		
Cu ²⁺	mg/L	11.11±2.62
Ni ²⁺	mg/L	<0.01
Cr ³⁺	mg/L	<0.01
Fe ²⁺	mg/L	<0.01
Zn ²⁺	mg/L	<0.01
Ag ⁺	mg/L	<0.01
Ca ²⁺	mg/L	21.48±0.00
Anions		
Cl ⁻	mg/L	37.91±0.88
F ⁻	mg/L	<0.5
NO ₂ ⁻	mg/L	<1.0
NO ₃ ⁻	mg/L	<1.0
PO ₄ ³⁻	mg/L	<2.0
SO ₄ ²⁻	mg/L	50.93±2.41
Br ⁻	mg/L	<2.0

Table 3. Chemical compositions of recovered copper sludge

Unit	K	S	Ca	Fe	Cu	Al	etc.
mass%	0.02	4.67	0.04	0.65	78.50	15.30	0.82

구리 결정의 화학 조성은 XRF를 이용하여 분석하여 Table 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용액의 조성에 따른 중금속의 탈착 특성

중금속의 용출에 널리 이용되는 HCl과 H₂SO₄를 이용하여 복합 중금속 흡착 탄소폼으로부터 크롬과 구리, 그리고 니켈의 용출 농도를 Fig. 1에 나타내었다. 대조군으로 사용

Fig. 1. Effects of solution chemistry on the desorption of (a) Cr, (b) Cu, and (c) Ni from carbon foam.

된 증류수의 경우 교반이나 초음파 처리와 같은 물리적인 탈착 방식으로는 증금속의 탈착이 관측되지 않았으며, 이를 통해 탄소폼에 흡착된 증금속의 경우 용액의 화학조성에 큰 영향을 받는 것으로 판단되었다. 이는 탄소폼 표면에서 증금속의 흡착이 화학적 결합을 형성하기 때문으로,⁹⁾ 화학적 흡착의 경우 물리적 흡착과 달리 결합력이 강하여 증금속의 탈착을 위해 산을 희석한 용매를 이용하여 실험을 진행하는 경우가 일반적이다.^{1,11)} 현장의 복합 증금속 폐수 처리 실험의 경우 크롬이 가장 높은 농도로 흡착됨에 유입되어 가장 높은 흡착량(73.64 mg/g)을 나타내었으며, 다음은 구리(14.86 mg/g) 그리고 니켈(7.74 mg/g) 순으로 나타났다.¹⁰⁾ 이를 이용한 탈착실험에서도 크롬이 가장 높은 농도로 용출되었으며 0.25 M의 HCl을 이용한 경우 23.18 ± 1.28 mg/L, 그리고 0.25 M H_2SO_4 를 이용한 경우 28.43 ± 0.97 mg/L로 나타나 H_2SO_4 를 사용한 경우에 용출 농도가 더 높게 나타났다. 하지만 구리의 경우 HCl에서 2.30 ± 0.79 mg/L로 H_2SO_4 보다 높은 용출 특성을 보였으며, 다시 니켈은 H_2SO_4 를 사용한 경우에 1.06 ± 0.13 mg/L로 더 높은 용출 특성을 나타내었다. 이처럼 탄소폼에 흡착된 복합 증금속의 경우도 일반적인 증금속의 용출과 마찬가지로 희석된 산에서 높은 용출 특성을 보이는 것을 확인하였다.^{1,5)}

희석된 산의 농도에 따른 탄소폼으로부터 복합 증금속의 용출특성을 Fig. 2에 나타내었다. 가장 높은 용출 농도를 나타내는 크롬의 경우 0.25 M의 HCl을 사용하였을 때 16.83 ± 2.30 mg/L로 낮게 나타났으나 이후 HCl의 농도를 0.50 M로 증가시킴에 따라 크롬의 용출 농도가 27.62 ± 1.06 mg/L로 증가하였으며 최대 용출 농도는 2 M의 HCl을 이용한 경우 30.34 ± 1.50 mg/L로 나타났다. 반면 H_2SO_4 의 경우 0.25 M의 농도에서 크롬이 28.30 ± 2.54 mg/L의 농도로 가장 높게 용출되었으며 이후 H_2SO_4 의 농도의 증가에 따라 용출 특성이 조금 감소하는 경향을 보였다. 탄소폼으로부터 구리의 용출의 경우 HCl의 농도가 0.25 M에서 2 M로 증가함에 따라 용출 농도가 1.04 ± 0.02 mg/L에서 3.25 ± 0.72 mg/L까지 증가하는 것으로 나타났다. 반면 H_2SO_4 를 이용한 경우에는 용출 농도의 범위가 1.01 ± 0.04 mg/L에서 1.30 ± 0.11 mg/L 사이로 농도 증가에 따른 구리 용출 변화가 미미한 것으로 나타났다. 니켈의 경우도 구리의 용출특성과 마찬가지로 HCl의 농도가 0.25 M에서 2 M로 증가함에 따라 용출 농도가 0.64 ± 0.08 mg/L에서 1.49 ± 0.02 mg/L까지 증가하였으며, H_2SO_4 를 이용한 경우에는 용출 농도의 범위가 0.73 ± 0.09 mg/L에서 0.92 ± 0.14 mg/L 사이로 농도의 변화가 크게 나타나진 않았다. 이상의 결과로부터 높은 농도의 HCl을 이용한 경우 H_2SO_4 를 탈착용액으로 이용하는 경우보다 높은 증금속의 용출 특성을 보이는 것으로 나타났으며 이는 기존의 여러 증금속 탈착 문헌의 결과와도 잘 일치하는 경향을 보였다.^{4,12,13)} 하지만 HCl을 탈착용액으로 사용하는 경우 용액에 존재하는 다량의 Cl 이온이 폐수에 존재하는 유기물과 결합하여 THM (Trihalomethane)과 같은 발암물질을 형성할 수 있으므로 후속 처리공정을 필요로 하게

Fig. 2. Effects of acid concentration on the desorption of (a) Cr, (b) Cu, and (c) Ni from carbon foam.

된다.¹⁴⁾ 따라서 실제 도금폐수처리 공정에서도 pH 조절을 위한 산으로 공업용 H_2SO_4 를 널리 이용하고 있으며 본 연구에서도 0.25 M의 낮은 농도에서도 안정적인 복합 증금속의 탈착을 보여주는 H_2SO_4 를 후속 탈착 실험에 이용하여 추가적인 증금속 용출 특성을 살펴보았다.

3.2. 초음파 강도 및 노출시간의 영향

Fig. 1에서 살펴본 바와 같이 증류수 조건에서는 초음파 처리와 같은 물리적 기술의 효과가 미미한 것으로 나타났다. 하지만 문헌들을 통해 물리적 처리 기술들이 오염물의

Fig. 3. Effects of ultrasonic power on the desorption of (a) Cr, (b) Cu, and (c) Ni from carbon foam.

탈착을 증진시키는 것으로 보고되어 왔으며,^{15,16)} 이를 통해 산성 용액 조건에서 물리적 처리 기술을 이용하여 중금속의 탈착 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 여러 가지 물리적 처리기술들 중 초음파처리의 경우 상대적으로 저렴하면서도 탈착을 도울 수 있는 강한 에너지를 가지고 있어 토양 및 흡착제로부터 중금속 탈착에 널리 이용되어 왔다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 따라서 앞선 실험에서 주어진 황산 용액을 탈착 용액으로 이용하여 초음파의 강도 및 노출시간이 탄소폼으로부터 복합 중금속 탈착에 미치는 영향을 살펴보았으며 그

Fig. 4. Effects of ultrasonic time on the desorption of (a) Cr, (b) Cu, and (c) Ni from carbon foam.

결과를 각각 Fig. 3과 4에 나타냈었다. 우선 초음파 강도의 영향의 경우 초음파 발생장치의 출력이 30 W에서 70 W로 증가시킴에 따라 크롬의 탈착 평균 농도가 15.27 ± 5.21 mg/L에서 28.63 ± 1.48 mg/L로 빠르게 증가하였으며 이후 100 W까지 증가시킨 경우에는 크롬의 탈착 평균 농도가 30.63 ± 0.29 mg/L로 큰 차이가 없었다. 한편 구리와 니켈의 경우 초음파의 발생장치의 출력이 증가함에 따라 탈착이 지속적으로 증가하는 것으로 나타났으며, 30 W에서 100 W로 증가함에 따라 구리는 0.16 ± 0.21 mg/L에서 1.17 ±

0.22 mg/L로 니켈은 0.42 ± 0.18 mg/L에서 1.20 ± 0.04 mg/L로 증가하는 것으로 나타났다. 비슷한 연구결과가 벤토나이트로부터 구리와 카드뮴, 그리고 아연의 탈착에서도 나타났다으며, 초음파의 강도가 증가함에 따라 탈착 성능이 향상되는 경향을 보였다.^{20,21)} 따라서 주어진 실험 조건에서 탄소폼으로 부터 복합 중금속의 탈착은 초음파 발생장치의 출력이 100 W일 때 가장 우수한 것으로 나타났다.

다음으로 초음파의 노출시간에 따른 영향을 살펴본 결과 크롬의 경우 반응시간이 30분에서 60분으로 증가함에 따라 탈착 평균 농도가 22.21 ± 0.47 mg/L에서 32.95 ± 7.32 mg/L로 빠르게 증가하였으며, 이후 180분과 300분 사이에서는 37.00 ± 6.24 mg/L에서 37.55 ± 10.27 mg/L로 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 구리 탈착의 경우 반응시간이 30분에서 180분으로 증가함에 따라 탈착 평균 농도가 0.71 ± 0.30 mg/L에서 2.53 ± 0.62 mg/L로 빠르게 증가하였으며, 이후 300분에 이르러서는 2.69 ± 0.65 mg/L로 나타나 180분 이후로 큰 변화가 관측되지 않았다. 반면 니켈 탈착의 경우 반응시간이 30분에서 300분으로 증가함에 따라 탈착 평균 농도가 0.85 ± 0.09 mg/L에서 2.48 ± 0.01 mg/L로 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 초음파 발생장치는 수중에 공동(cavitation)을 발생시키고 이에 따른 순간적 열에너지와 화학물질의 결합으로 중금속의 탈착 성능을 증진시키게 된다. 따라서 반응시간이 증진됨에 따라 탈착 성능이 증진되게 되지만 일정 시간 이상부터는 그 차이가 미미하게 나타나게 된다. 따라서 최적의 반응 시간을 찾으려는 연구가 이루어지고 있으며,²²⁾ 주어진 실험 조건에서 탄소폼으로 부터 복합 중금속 탈착의 경우 크롬과 구리의 탈착 성능 향상이 미미한 180분까지를 최적의 탈착 조건으로 삼고자 한다. 이러한 물리적 처리 기술을 통해 중금속의 탈착 성능을 향상시킨다면 나아가 중금속 탈착의 반응시간을 줄일 수 있으며 중금속 탈착에 사용되는 용매의 사용량 또한 줄일 수 있게 되는 이점을 가질 수 있다.¹⁶⁾

3.3. 구리 도금 세척수 처리를 위한 탄소폼 흡착제의 적용

고정상 반응기를 이용한 구리 도금 세척수 처리 유출곡선을 그림 Fig. 5에 나타내었다. 도금 세척수의 구리 농도가 11.11 ± 2.62 mg/L로 지속적으로 유입되는 동안 유출수의 농도는 2 mg/L 이하로 안정적인 구리 처리 성능을 나타냈으며 반응시간 400시간 이후에 유출곡선의 파과 및 탄소폼 흡착제의 포화가 측정되었다. 이를 반응기의 부피(EBCT = 2 h)로 환산하였을 경우 200 반응기부피(Bed volume) 동안 안정적으로 구리 제거 성능을 나타내었으며, 반응기에 충전된 탄소폼의 질량을 이용하여 전체 처리량을 나누면 탄소폼의 단위 질량당 구리 제거 성능은 41.12 mg/g로 나타났다. 이는 증류수 기반에 구리가 고농도로 존재하는 조건에서 등온흡착식을 통해 얻어진 구리 최대흡착량 212.12 mg/g 보다는 작은 수치이지만, 복합 중금속이 존재하는 현장수 조건의 고정상 흡착 실험에서 얻어진 14.86 mg/g 보다는 큰 수치로 현장수 조건에서는 크롬과 니켈과 같은

Fig. 5. Breakthrough curve of the fixed bed reactor after the treatment of copper rinse solution.

Fig. 6. SEM image of carbon foam surface after copper rinse solution treatment.

경쟁 흡착질(adsorbate)이 존재하지 않는 경우에 더 높은 흡착량을 보이는 것으로 판단된다.^{9,10)} 흡착이 파과된 고정상 반응기로부터 탄소폼을 회수하여 건조 후 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 표면의 결정을 살펴보았다. 표면 SEM 이미지(Fig. 6)를 통해 살펴볼 수 있듯이 탄소폼 표면의 구리 성분은 육방형의 결정 구조를 가지고 있어, 구리가 표면에서 침전된 이후 산화구리의 결정으로 자라나는 것을 확인하였다.²³⁾

구리 세척수 처리로 포화된 탄소폼을 이용하여 단일 중금속 탈착 실험을 수행하였다. 실험은 고정상 반응기에서 포화된 탄소폼 0.5 g을 0.25 M 황산 50 mL에 넣은 후 100 W의 출력으로 180분 동안 초음파 처리 후 1시간동안 교반하고 필터링하여 분석을 수행하였다. 분석 결과 탈착 용액에 용출된 구리의 평균 농도는 254.69 ± 15.80 mg/L로 나타났으며, 이는 제거 성능을 통해 환산된(탈착실험 주입량 = 10 g/L) 411.20 mg/L의 61.94% 수준이다. 하지만 이러한 낮은 회수율은 탄소폼 포화 후 건조 등의 후처리 과정에서 표면의 구리 결정들이 떨어져 나가 발생된 것으로 보다 정확한 회수율을 추정해보기 위해 추가적으로 구리 탈착 전후의 표면 화학 분석을 수행하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 화학 성분 분석은 구성의 대부분을 차지하는 탄소

를 제외한 성분들의 질량 비율로 표현해 보았으며 구리 제거 실험의 탄소폼 표면의 구리 성분이 19.80 wt%까지 증가하는 것으로 나타났으며, 탈착 실험 이후에는 2.06 wt%로 감소하는 것으로 나타나 주어진 탈착 용액의 구리 회수율을 약 90%에 이를 것으로 판단되며 미량의 구리가 여전히 표면에 존재하게 됨을 확일 할 수 있었다.

3.4. 탈착용액으로부터 전기적 구리회수

주어진 탈착 방식을 이용하여 용출시킨 구리를 전기적 방법을 이용하여 회수해 주었다. 이때 직류 전압의 세기와 시간에 따른 구리 회수 농도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 준비된 용액에 직류 전력을 공급함에 따라 용액 중 구리는 음극의 알루미늄 판에서 석출되는 것을 확인할 수 있었으며, 이에 따라 용액에 존재하는 구리의 농도가 시간에 따라 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 공급되는 직류 전압의 세기에 따른 회수율의 차이의 경우 5 V와 7.5 V에서는 큰 차이가 없는 것으로 나타났지만 10 V의 전압을 공급한 경우에는 보다 빠르게 구리 농도가 감소하는 것으로 나타나 초기 254.69 ± 15.80 mg/L의 구리 농도가 60분 이내에 136.38 ± 0.79 mg/L로 감소하고 240분에 이르면 18.96 ± 0.08 mg/L까지 감소하는 것으로 나타나 92.56%의 충분한 회수율을 보였다. 하지만 10 V 이상의 전압을 걸어주게 되면 양극의 탄소폼 판이 전압을 견디지 못하고 부러지게 되어 주어진 조건에서 더 높은 강도의 전압은 이용할 수 없었다. 음극의 알루미늄 판에 회수된 구리의 성분 분석을 위해 표면을 조심스럽게 긁어 결정을 회수한 후 화학성분 분석을 수행하였다(Table 3). 분석 결과 구리의 성분 78.50 wt%로 높게 나타나 효과적인 구리 회수를 확인할 수 있었으나, 알루미늄 성분 역시 15.30 wt%로 높게 나타나 회수 과정에서 보다 세심한 주의나 음극판의 교체를 고려해 보는 후속 조치가 필요해 보인다.

전기적 회수 실험을 통해 구리가 회수된 탈착 용액은 다시 탄소폼 구리 탈착에 재이용하여 용출 실험을 진행하였

Fig. 7. Effects of DC voltage on the recovery of Cu from the desorption solution in accordance with the time.

Fig. 8. Influence of regeneration of the desorption solution to copper desorption.

으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 재이용 실험에서 구리의 용출 농도는 214.44 ± 6.23 mg/L로 나타나 재이용 효율이 84.20%인 것을 확인하였다. 탈착 용액의 재이용에서 성능이 감소하는 것은 중금속의 탈착 및 회수 과정에서 대량 중금속인 구리만 탈착 및 회수가 이루어지는 것이 아니라 실제 구리 도금 세척수에 포함된 다양한 유기 오염물이 함께 탈착 용액에 용출되어 탈착 용액의 성능을 저하시키기 때문이다.¹⁶⁾ 하지만 재이용 효율이 여전히 높고 높은 농도로 구리를 용출시킬 수 있어 추가적인 사용이 기대되며, 나아가 탈착 용액의 재이용에 따른 용매 등의 화학 약품의 소비를 줄일 수 있어 보다 경제적인 구리 회수 순환 방식을 완성시킬 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 산업도금폐수 처리에 사용된 탄소폼 흡착소재로부터 중금속의 탈착 및 회수에 관한 거동 특성을 살펴보았다. 우선 복합 중금속 탈착 실험을 통해 용액의 조성이 탄소폼 흡착소재로부터 중금속의 탈착에 큰 영향을 미친다는 것을 확인하였으며, 본 연구에서는 0.25 M의 H_2SO_4 를 사용한 경우에 안정적인 중금속 용출을 나타내었다. 또한, 물리적 기술을 혼합하여 중금속의 탈착을 증진시킬 수 있음을 확인하였으며, 초음파의 강도가 강할수록 지속시간이 길수록 뛰어난 용출 특성을 나타내었다. 고정상 반응기를 이용하여 구리 도금 세척수 처리에 적용시켜본 결과 탄소폼의 단위 질량당 구리 제거 성능을 41.12 mg/g으로 우수하게 나타났으며, 구리는 탄소폼 표면에서 산화구리의 결정으로 성장하는 것을 확인하였다. 도출된 탈착 조건으로 흡착된 구리를 탈착시킨 결과 약 90%의 회수율을 나타내었으며, 용출시킨 구리는 직류 전원 장치를 이용하여 회수할 수 있었다. 이상의 연구 결과들은 중금속 처리에 이용된 흡착소재로부터 중금속의 용출과 자원으로써 재생적 순환에 관한 주요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부 “환경산업선진화 기술개발사업(과제번호 : 2014000150018)”과 “특화전문대학원 연계 학연협력 지원사업”에 의하여 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

KSEE

References

- Mishra, S. P., “Adsorption-desorption of heavy metal ions,” *Cur. Sci.*, **107**, 601~612(2014).
- Malamis, S., Katsou, E., Kosanovic, T. and Haralambous, K. J., “Combined adsorption and ultrafiltration processes employed for the removal of pollutants from metal plating wastewater,” *Sep. Sci. Technol.*, **47**, 983~996(2012).
- Lee, C. G., Park, J. A., Choi, J. W., Ko, S. O. and Lee, S. H., “Removal and recovery of Cr(VI) from industrial plating wastewater using fibrous anion exchanger,” *Water Air Soil Pollut.*, **227**, 287~11(2016).
- Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G. and Chattopadhyaya, M. C., “Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration,” *J. Environ. Chem. Eng.*, **2**, 239~259(2014).
- Lata, S., Singh, P. K. and Samadder, S. R., “Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1461~1478(2015).
- Tondi, G., Pizzi, A., Delmotte, L., Parmentier, J. and Gadiou, R., “Chemical activation of tanninefuranic carbon foams,” *Ind. Crop. Prod.*, **31**, 327~334(2010).
- Liu, S., Huang, Z. and Wang, R., “A carbon foam with a bimodal microemesoporous structure prepared from larch sawdust for the gas-phase toluene adsorption,” *Mater. Res. Bull.*, **48**, 2437~2441(2013).
- Burke, D. M., Morris, M. A. and Holmes, J. D., “Chemical oxidation of mesoporous carbon foams for lead ion adsorption,” *Sep. Purif. Technol.*, **104**, 150~159(2013).
- Lee, C. G., Jeon, J. W., Hwang, M. J., Ahn, K. H., Park, C., Choi, J. W. and Lee, S. H., “Lead and copper removal from aqueous solutions using carbon foam derived from phenol resin,” *Chemosphere*, **130**, 59~65(2015).
- Lee, C. G., Song, M. K., Ryu, J. C., Park, C., Choi, J. W. and Lee, S. H., “Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent,” *Chemosphere*, **153**, 1~9(2016).
- Webb, P. A., “Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis,” *MIC Technical Publications*, Micromeritics Instrument Corp. (2003).
- Sar, P., Kazy, S. K., Asthana, P. K. and Singh, S. P., “Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa*,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **44**, 101~110(1999).
- Gupta, V. K. and Rastogi, A., “Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by non-living algal biomass *Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp. - a comparative study,” *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, **64**, 170~178(2008).
- Choi, W.-J., Park, K.-M., Yoon, B.-G., Kim, M.-C. and Oh, K.-J., “Recovery of Presource from Sewage Sludge by a Struvite-forming Method,” *Korean Soc. Environ. Eng.*, **31**(7), 557~564(2009).
- Chen, F., Tan, M., Ma, J., Li, G. and Qu, J., “Restoration of manufactured gas plant site soil through combined ultrasound-assisted soil washing and bioaugmentation,” *Chemosphere*, **146**, 289~299(2016).
- Chen, F., Yang, B., Ma, J., Qu, J. and Liu, G., “Decontamination of electronic waste-polluted soil by ultrasound-assisted soil washing,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Published online (2016).
- Ye, M., Sun, M., Liu, Z., Ni, N., Chen, Y., Gu, C., Kengara, F. O., Li, H. and Jiang, X., “Evaluation of enhanced soil washing process and phytoremediation with maize oil, carboxymethyl- β -cyclodextrin, and vetiver grass for the recovery of organochlorine pesticides and heavy metals from a pesticide factory site,” *J. Environ. Manage.*, **141**, 161~168(2014).
- Li, G., Zhao, Z., Liu, J. and Jiang, G., “Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica,” *J. Hazard. Mater.*, **192**, 277~283(2011).
- Zou, Z., Qiu, R., Zhang, W., Dong, H., Zhao, Z., Zhang, T., Wei, X. and Cai, X., “The study of operating variables in soil washing with EDTA,” *Environ. Pollut.*, **157**, 229~236(2009).
- Korkut, O., Sayan, E., Lacin, O. and Bayrak, B., “Investigation of adsorption and ultrasound assisted desorption of lead (II) and copper (II) on local bentonite: a modelling study,” *Desalination*, **259**, 243~248(2010).
- Lacin, O., Bayrak, B., Korkut, O. and Sayan, E., “Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium(II) and zinc(II) on local bentonite,” *J. Colloid Interface Sci.*, **292**, 330~335(2005).
- Meng, R. and Yu, X., “Investigation of ultrasound assisted regeneration of Ni. bentonite with response surface methodology (RSM),” *Appl. Clay Sci.*, **54**, 112~117(2011).
- Zhang, W., Li, X., Yang, Z., Tang, X., Ma, Y., Li, M., Hu, N., Wei, H. and Zhang, Y., “In situ preparation of cubic Cu₂O-RGO nanocomposites for enhanced visible-light degradation of methyl orange,” *Nanotechnology*, **27**, 265703(2016).