

## PF10) 유가금속 회수공정 폐액중 셀레늄 제거에 관한 연구

한상욱\*, 이학성<sup>1</sup>

울산대학교 환경공학과, <sup>1</sup>울산대학교 생명화학공학과

### 1. 서 론

일반적으로 중금속의 처리법은 침전법, 흡착법, 이온교환법, 역삼투막법 등이 있으나 이들 방법은 주로 양이온 중금속의 제거에 중점을 두므로 셀레늄 같은 음이온 중금속 제거를 위한 처리법으로는 적용이 어렵다. 또한 대부분의 흡착제는 음전하를 띠는 표면특성이 있으므로 셀레늄 같은 음이온 중금속의 제거는 어렵고, 약품을 이용한 침전법은 미량농도의 경우 제거가 더욱 어렵다. 폐수중의 셀레늄 제거와 관련된 연구내용들을 살펴보면 미국의 Donald J.(2000) 등은 산화물 상태의 셀레늄 입자를 침전시키기 위한 환원제로서 카보하이드라자이드(Carbohydrazide)를 사용했다. 국내 연구자료에서는 Anthracite와 Sea Sand를 Cetyl trimethyl ammonium Bromide(CTABr)로 표면개질하여 비소와 셀레늄의 회분식 흡착실험을 실시하였는데,  $2 \times 10^{-5}$  M의 CTABr로 표면개질한 Anthracite의 경우, 수용액중의 비소와 셀레늄의 제거율이 95~98%로 가장 좋았다. Kang(1998) 등은 Fe(III)로 표면처리한 흡착제(Sea sand, Zeolite, Anthracite)에 의한 음이온 중금속인 As와 Se의 흡착특성을 규명하였다. 표면 처리 전 흡착제의 표면 전위는 음전하를 띠고 있으나, Fe(III)를 사용하여 표면 처리시킨 흡착제는 pH 7.5 이하의 영역에서 양전하로 표면전위가 증가하게 된다.

본 연구에서는 산업 현장에 발생하는 폐액 중 다양한 조성의 셀레늄을 효과적으로 제거 또는 회수할 수 있는 방법을 개발하고자 하였다.

### 2. 재료 및 실험 방법

흡착 실험에 사용된 폐액시료는 A사의 유가금속 회수 공정 폐액 중 셀레늄을 함유한 산성 폐액을 채취했다. 실험에 사용된 시료의 조성은 셀레늄 산화물이 주를 이루고 있고, HSePb, PbSeAg, CuAgSe 같은 금속간의 화합물과 미량의 셀레늄 미립자들과 기타 중금속으로 이루어져 있다. 미량의 중금속이 함유된 폐액의 경우 흡착 실험 시 방해 이온으로 작용할 수 있으며, 대부분의 흡착제는 pH가 낮을 경우, 흡착성능이 저하되는 경향이 있다. 따라서 본 실험에서는 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말을 수용액으로 만들어 폐액의 pH를 9.0으로 상승시켜 중금속을 제거하고 흡착실험이 용이한 조건을 만들었다. 또한 중금속 침전시 셀레늄의 공침특성도 파악하였다. 중화 처리시 pH의 편차를 줄이기 위하여 Ca(OH)<sub>2</sub> 분말을 각각 50%, 30%, 10% 수용액으로 만들어 원 폐액을 교반하며 소량씩 투입하면서 pH Meter로 pH의 변화추이를 관찰하였다. 30분간 pH가 9.0 에서 변화가 없음을 확인 후 5A Filter

Paper로 Filtering 하였다. Filtering후 상등액은 셀레늄 흡착실험용으로 사용하였으며 그 중 일부는 중화후의 셀레늄 및 중금속 농도를 확인하기 위해 AAS로 분석하였다.

실험실에서 제조된 Biomass 및 강산성 양이온교환수지, 강염기성 음이온교환수지, 킬레이트수지, 활성탄(입상, 분말), 제올라이트 등 7가지 흡착제에 대하여 흡착성능실험을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 각 흡착제의 흡착성능 측정 결과

준비된 7가지의 흡착제를 동일한 조건에서 셀레늄의 흡착성능을 측정하였다. 평형상태에 도달하는 시간을 확인하기 위해서 각각 30분, 60분, 120분씩 접촉시켰으나 모든 흡착제에서 30분 이내에 평형에 도달하였다. 셀레늄 농도분석은 AAS를 이용하였으며, 결과는 <Table 1>와 같다. HSePb, PbSeAg, CuAgSe 같은 금속간의 화합물 또는 물리적인 결합 상태에서 중금속들이 수산화물로 침전하는 과정에서 공침(co-precipitation)된 것으로 보인다.

Table 1. Performance test of adsorbent

Adsorbent	Se Uptake[mmol/g]
Aion Exchange Resin	0.014
Activated Carbon(Granular)	0.011
Biomass(Marine Algae:Sea mustard)	0.009
Activated Carbon(Powdered)	0.007
Zeolite(Powdered)	0.006
Chelate Resin	0.001
Cation Exchange Resin	0.001

#### 3.2. 선정된 흡착제의 흡착실험결과

선정된 흡착제를 사용하여 셀레늄 농도를 20~83 mg/l로 달리한 용액에 처리한 후 용액 내 셀레늄 잔존농도를 분석하고, Langmuir 흡착등온식 및 Freundlich 식을 이용하여 각각의 셀레늄 흡착 파라미터를 구하였다.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}KC_e} + \frac{1}{q_{max}}$$

여기서  $C_e$  는 흡착평형농도이며, K 는 금속과 흡착제 사이의 친화력(affinity)을 나타내는 상수로서  $k_a/k_d$  로 표시된다.  $1/q$ 를 Y 축으로 하고,  $1/C_e$ 를 X축으로 하면 선형화 할 수

있는데, 기울기와 Y절편을 구하여  $q_{max}$ 와 K 값을 구할 수 있다<Table 2>. 여기서 구한  $q_{max}$ 와 K 값을 이용하여 Langmuir 흡착등온 그래프를 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타내었다.

Table 2. Langmuir and Freundlich constants for different sorption systems

Adsorbent	pH	Langmuir constants		Freundlich constants	
		$q_{max}$ [mmol/g]	$K$ [mmol/l] <sup>-1</sup>	1/n	k
Anion exchange resin	4.5	0.016	4.245	0.627	0.019
	9.0	0.015	8.081	0.534	0.020
	10	0.048	3.563	0.762	0.071
	11	0.034	3.139	0.819	0.052
	12	0.022	5.148	0.731	0.038
Granular activated carbon	4.5	0.057	0.460	0.947	0.022
	5.5	0.028	1.399	0.798	0.021
	6.5	0.037	0.728	0.910	0.020
Ca-loaded biomass	4.5	0.025	0.763	0.886	0.013
	5.5	0.030	0.549	0.907	0.012
	6.5	0.016	1.399	0.740	0.011

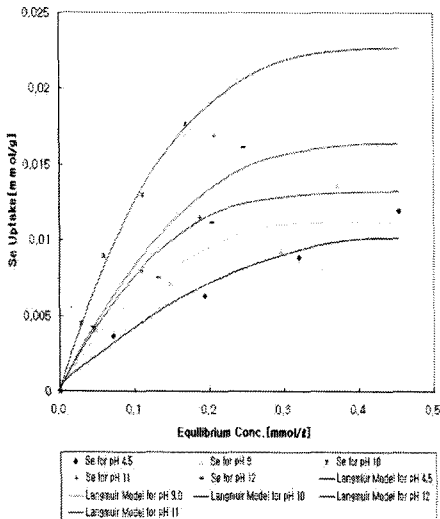


Fig. 1. Selenium sorption for anion exchange resin with using Langmuir model.

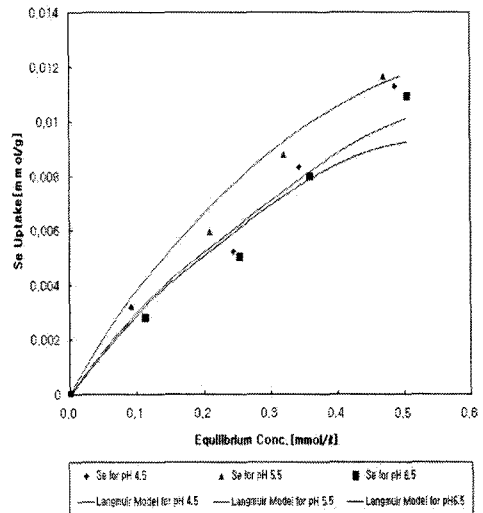


Fig. 2. Selenium sorption for activate carbon granular with using Langmuir model.

#### 4. 요약

여러 가지 흡착제를 사용한 회분식 흡착성능 측정 실험에서 흡착성능은 음이온교환수

지 > 입상활성탄 > Biomass > 분말활성탄 > 제올라이트 순으로 나타났으며, 모든 흡착제는 30분 안에 흡착평형 상태에 도달 하였다.

음이온교환수지를 이용한 회분식 흡착실험에서 최대흡착량은 pH 10에서 0.0483 mmol/g로 가장 높았고, 대체적으로 pH가 높은 범위에서 흡착이 잘 되는 것으로 밝혀졌다. 이것은 산화물 상태의 셀레늄이 pH 6 이하의 영역에서는  $\text{HSeO}_3^-$ 가 존재하며, pH 6~10 영역에서는  $\text{HSeO}_3^-$ 와  $\text{SeO}_3^{2-}$ 가 공존하며, pH 10 이상에서는  $\text{SeO}_3^{2-}$ 만 존재함을 알 수 있는데, 실험에서도 유사한 결과가 나온 것으로 사료된다.

입상활성탄을 이용한 흡착실험에서 최대흡착량은 pH 4.5에서 0.0574 mmol/g 으로 가장 높았다. pH 4.5~6.5 범위에서는 대체적으로 비슷한 성능을 나타내었다. 입상활성탄의 표면전위 특성상 음이온으로 존재하는 셀레늄과 정전기적 반발력으로 인해 흡착이 거의 일어나지 않는 것으로 보이지만, 음이온 상태로 존재하는 셀레늄 이외의 금속간 화합물이나 물리적인 결합상태의 미세입자들이 흡착된 것으로 보인다.

#### 참 고 문 헌

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/se.html>

Mark J. Hammer, 2001, Water and Wastewater Technology 4th Edition, 483pp

Donald J., Raymond E. and Albert B., 2000, Selenium Removal Methods, US Patent No. 6090290, P1, 2, 8.

Steaven D., 2000, Process for Removing Selenium from Refinery Process Water and Waste Water Streams, US Patent No. 5993667.

Kim Jeong Bae, 2003, Studies on Removal of As and Se by the Surface Modified Adsorbents, 한국수처리학회지 11(4), 33~41.

신용일 외 3인, 1998, Surface Complexation Model을 이용한 음이온 중금속(As, Se) 흡착 반응의 모델화 연구, 한국환경과학회 1998년도 가을 학술발표회 프로그램, 146-149.

Atkins, P. W., 1994, Physical Chemistry, 5th Ed., pp1174-1175.

정문호 외14, 2006, 최신환경화학, 동화기술, pp33-34.