

## Crab shell과 chemical sorbent의 중금속 제거능 비교에 관한 연구

안희경\*, 박병윤, 김동석  
대구효성가톨릭대학교 환경과학과

### 1. 서론

산업폐수를 통해 하천이나 지하수로 유입된 중금속은 그 독성이 유해할 뿐 아니라 생물학적으로 분해가 되지 않으며, 생태계에 오랫동안 축적되어 오염의 심각성 또한 매우 크다. 수중의 중금속들을 제거하는 방법으로는 증발법, 화학적 침전법, 화학적 산화 및 환원법, 전기분해 회수법, 막 분리법, 용매 추출법, 이온교환 수지법 등이 있다. 그러나 이러한 재래식 기술의 대부분이 전처리가 필요하고 화학약품의 사용으로 인한 2차 오염 문제가 제기될 뿐만 아니라 처리비용도 많이 드는 등의 단점들이 있다. 현재 많은 연구자들에 의해 개발되고 있는 균류, 박테리아, 조류 등의 미생물을 이용한 생물흡착법은 효율 면에서나 경제성 면에서나 유용할 뿐 아니라, 2차 오염의 우려가 없다. 그러나 이들 미생물들을 이용하기 위해서는 여과나 침전을 통한 생물흡착제의 분리에 관한 여러 문제점들을 우선적으로 해결할 수 있는 방안이 모색되어야 하며, 이에 대한 방안으로 고정상이나 입자상으로 만들기 위한 고정화 조작이 필요하고, 고정화에 따른 탈착의 부수적인 어려움이 있다. 이에 비해 crab shell은 전처리가 필요없고, 간단한 분쇄과정만으로 공정에 이용이 가능하며, 실제 폐수처리 공정에 대한 응용이 용이하다. 본 연구에서는 crab shell의 중금속 제거능에 대해 조사하기 위하여 수중의 중금속 처리에 많이 이용되어지고 있는 cation exchange resin(CER), zeolite, granular activated carbon(GAC), powdered activated carbon(PAC)의 중금속 제거능과 비교하는 실험을 수행하였다.

### 2. 실험재료 및 방법

#### 2.1. 실험재료

실험에 사용된 실험재료는 crab shell, CER, zeolite, GAC, PAC로서, crab shell은 동해에서 다량 포획되는 홍게(*Chinocetes opilio*)의 식품가공처리 중 발생하는 부산물로서 단순히 삶은 공정을 통해 육질만 분리한 채 상온에서 건조된 후, 20~40 mesh의 입자 크기로 분쇄되어 상온에서 방치되었다. Crab shell의 비표면적과 평균공극직경은 각각  $13.3482 \text{ m}^2/\text{g}$ 과  $368.5828 \text{ \AA}$ 이며, 이온교환수지는 SIGMA의 Dowex 50W 젤 타입의 강산 양이온 교환수지로 16~40 mesh 입자크기의 것을 사용하였다. Zeolite, PAC (Iodine no. 1,050 mg/g), GAC (표면적:  $1032.7755 \text{ m}^2/\text{g}$ , 평균 공극직경:  $24.6772 \text{ \AA}$ )의 입자크기는 각각 7~16, 200~300, 12~16 mesh였다. 이들 흡착제들은 전처리 과정 없이 상온에서 보관되어진 채 실험에 그대로 이용되었다.

실험에 사용된 중금속 용액은  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot$

3H<sub>2</sub>O을 초순수 증류수에 용해시켜 각각 100 mM의 모액을 만들어서 일정한 농도로 희석하여 사용하였다.

## 2.2. 실험방법

납, 카드뮴, 크롬, 구리 이온을 이용한 중금속 제거실험은 150 rpm의 진탕 배양기 내에서 회분식으로 이루어 졌으며 온도는 30 ℃로 조절하였으며 pH는 임의로 조절하지는 않았다. 각각의 초기 pH는 농도에 따라 다소 차이가 있었으나 크롬 용액을 제외한 납, 카드뮴, 구리 용액의 pH는 5~5.8 이었다. 크롬 용액은 3가 크롬이온의 것으로 pH 3에서 pH 4정도의 산성을 나타내었다. 농도별(0.1 mM~5.0 mM)로 만들어진 각각의 용액 250 ml에 흡착제 0.25 g을 넣고 진탕배양기에서 24시간 동안 반응시키며 일정한 시간 간격으로 1.8 ml의 시료를 채취하여 10분동안 원심분리(7,200×g)시킨 후 상등수만을 회석하여 원자 흡광 광도계(Perkin Elmer 3300)를 이용하여 각각의 중금속 이온들을 측정하였다. Fig. 1에서 본 실험 과정을 나타내었다.

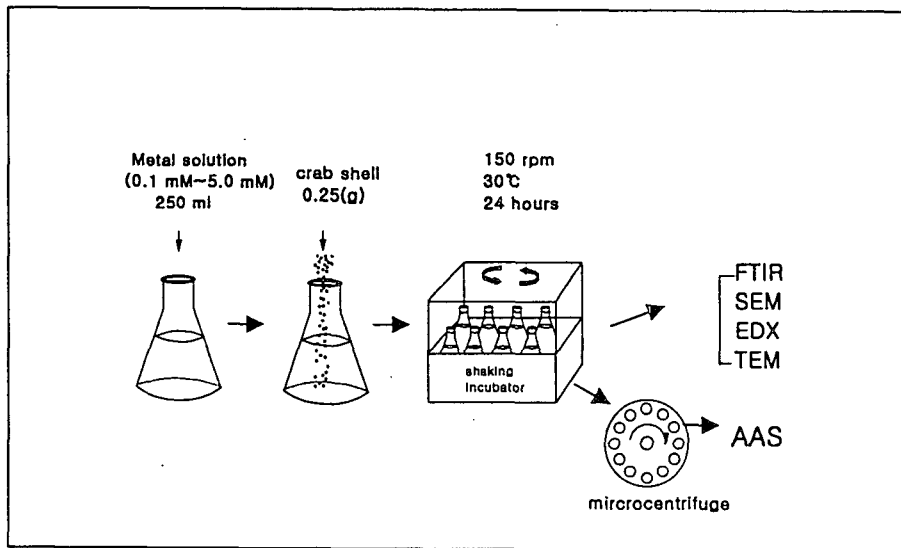


Fig. 1. The experimental process.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 초기 중금속 농도에 따른 비교

각각 흡착제들의 일정량에서 초기 중금속 농도를 0.1 mM, 0.25 mM, 0.5 mM, 0.75 mM, 1.0 mM로 변화시키면서 중금속 제거량에 미치는 초기 중금속 농도의 영향을 비교해 보았다. Crab shell과 CER의 경우 초기 중금속 농도를 증가시키기에 따라 단위 흡착제 질량당 중금속 이온 제거량이 증가하였고 초기 중금속 농도가 높을수록 평형에 도달하는 시간은 비례적으로 증가하였다. 구리를 제외한 다른 중금속들의 제거량과 평형에 도달하는 속도를 비교해 보았을 때 crab shell이 CER보다 뛰어나며, 구리 이온의 제거에 있어선 초기 농도가 낮은 상태에서 CER의 제거량이 crab shell에 비해 높게 나타났다.

Zeolite와 GAC, PAC는 모든 중금속에 있어 평형에 도달하는 시간이 crab shell이나 CER에 비해 길게 소요되었고 GAC와 PAC에선 납 이온을 제외한 나머지 이온들은 거의 제거되지 못하는 것으로 나타났다.

### 3.2. 중금속 흡착 등은 모델

흡착 등은 모델은 표면의 특성과 흡착제와의 친화성을 나타낼 수 있는 상수로서 표현되는데 Langmuir 흡착 등은 모델에서  $q_{max}$ 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며  $b$ 는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다. 또한 Freundlich 모델에서  $k$ 는 흡착능을,  $n$ 은 흡착세기를 나타낸다.  $1/n$  값이 작아지면 친화도가 더 낮아지는 것을 의미한다.

Langmuir 모델과 Freundlich 모델식은 아래와 같다.

$$\text{Langmuir equation : } q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$$

$$\text{Freundlich equation : } q_e = k C_e^{\frac{1}{n}}$$

$q_e$  : 평형상태에서 흡착제의 단위질량당 중금속 흡착량

$q_{max}$  : 흡착제에 의한 최대 흡착량

$C_e$  : 용액중의 평형 농도

$k, b, 1/n$  : 상수

Table 1에서 보는바와 같이 각각의 흡착제들의 최대 흡착량  $q_{max}$  값이 crab shell > CER > zeolite > PAC ≅ GAC 순으로 일괄적으로 나타났다. GAC와 PAC는 그 흡착능이 다른 흡착제와 비교해볼 때 크게 뒤떨어지는 것으로 나타났다.

Table 1. maximum amount of metal ion removal per unit sorbents weight

qmax(mg/g) sorbent	Pb	Cd	Cr	Cu
crab shell	335.35	184.13	102.18	155.92
CER	248.70	159.31	50.68	115.27
zeolite	130.25	35.94	3.45	15.15
GAC	14.44	7.10	3.87	5.78
PAC	27.09	6.23	2.36	4.39

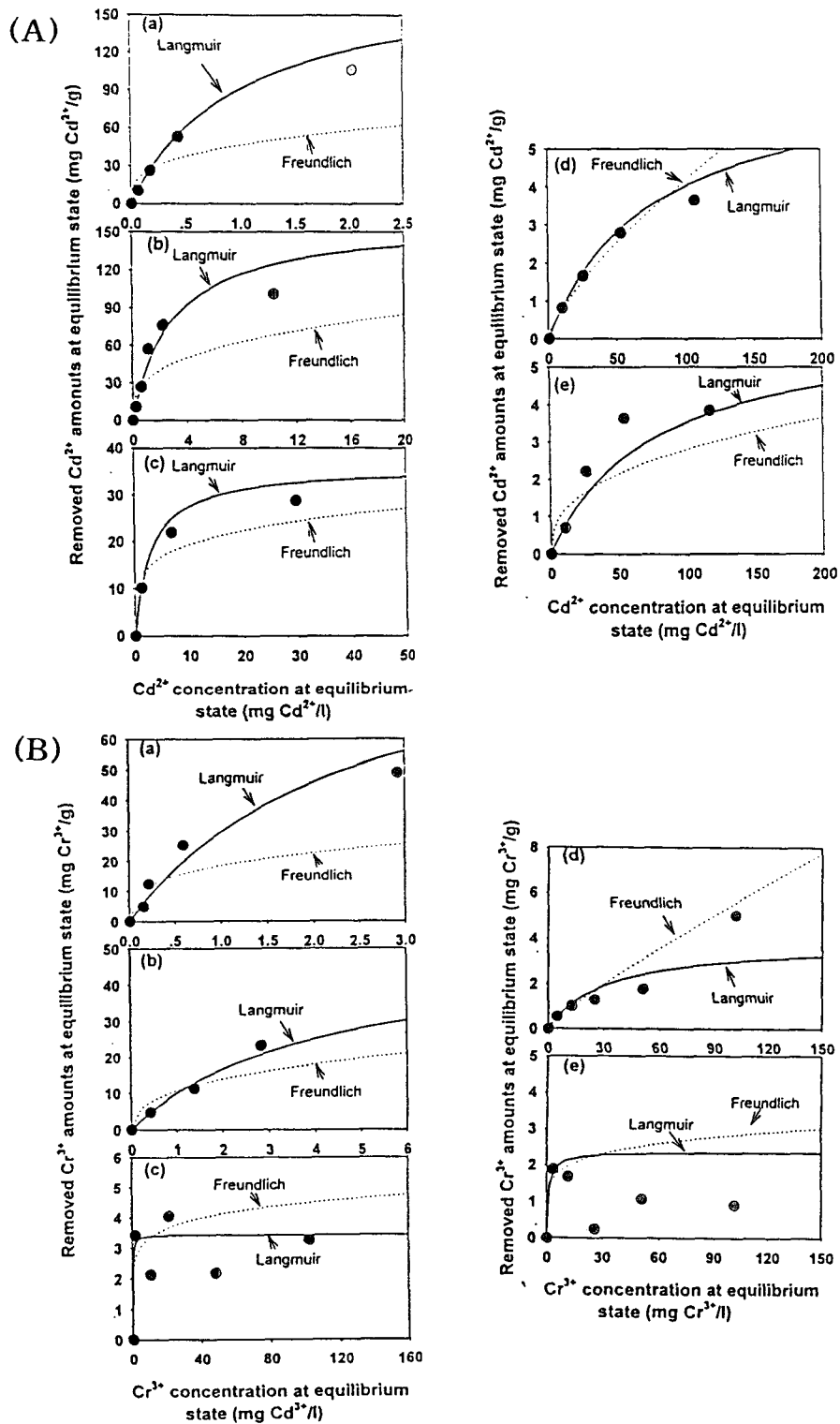


Fig. 2. Equilibrium isotherms of (A) Cd<sup>2+</sup> and (B) Cr<sup>3+</sup> removal for (a) crab shell, (b) CER, (c) zeolite, (d) GAC, (e) PAC.

### 3.3 초기 중금속 제거속도

중금속 제거 공정에서 반응기의 설계 및 공정 최적화를 위해서는 평형상태의 중금속 제거량과 함께 초기 중금속 제거속도도 매우 중요하다. Fig. 3에서 초기 중금속 농도의 변화에 따른 crab shell, CER, zeolite, GAC, PAC의 초기 중금속 제거속도를 보여준다.

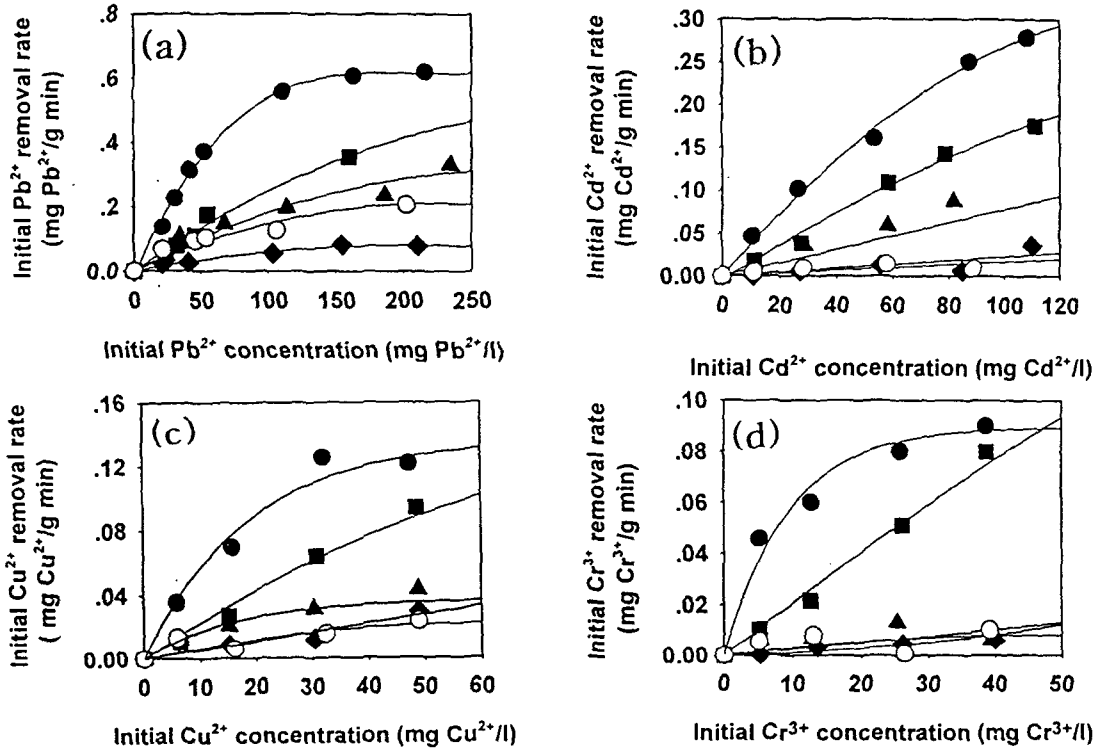


Fig. 3. Comparison of the initial (a)Pb<sup>2+</sup>, (b)Cd<sup>2+</sup>, (c)Cu<sup>2+</sup>, (d)Cr<sup>3+</sup> removal rate among several sorbents; (●) crab shell, (■) CER, (▲) zeolite, (◆) GAC, (○) PAC.

### 4. 요약

Crab shell의 중금속 제거 가능성과 그 효율을 검토하기 위하여 chemical sorbent인 cation exchange resin(CER), zeolite, granular activated carbon(GAC), powdered activated carbon(PAC)의 중금속 제거능을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1) 0.1 mM~1.0 mM의 초기 중금속 농도에서 중금속 제거량에 미치는 영향을 비교해 보았을 때 중금속 제거의 평형에 도달하는 시간은 농도가 높을수록 오래 걸렸으며 단위 흡착제 질량당 중금속 제거량은 초기 중금속 농도가 높을수록 증가하였다. 특히 구리 이온 제거 실험에서는 낮은 농도에서 crab shell의 구리 이온 제거량이 CER의 경우보다 조금 떨어지는 경향을 보였으나, 대부분의 중금속 제거에 있어서는 crab shell이 다른 chemical sorbent에 비해 뛰어난 중금속 제거능력을 보였다.

2) 흡착 등은 모델에 적용해 보았을 때, 단위 흡착제 질량당 중금속 최대 흡착량이

crab shell > CER > zeolite > PAC  $\cong$  GAC의 순으로, 모든 중금속 제거 실험에서 crab shell이 가장 뛰어난 것으로 나타났다. 실제 폐수처리 공정에서는 GAC나 PAC가 많이 이용되고 있는데, 수중의 중금속을 보다 효율적이고 경제적으로 처리할 수 있는 crab shell을 폐수처리 공정에 응용할 수 있는 방안을 검토할 필요성이 있을 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

- Yadava, K.P., Tyagi, B. S. and Singh B. N., 1991, Effects of Temperature on the Removal of Lead(II) by Adsorption on China Clay and Wollastonite, J. Chem. Tech. Biotechnol., 51, 47-60.
- Grosse, D. W., 1986, A review of alternative treatment processes for metal bearing hazardous waste streams., Journal of the Air Pollution Control Association, 36, 603-614.
- Janson, C.E., Kenson R.E. and Tucker, L. H., 1982, Treatment of heavy metals in wastewaters, Environmental Progress, 1, 212-216.
- Wood, A., 1992, Trace metal removal from effluents, Water and Waste treatment, 32-36.
- Kuyuck, N. and Volesky, B., 1988, Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, Biotechnology Letters, 10, 137-142.
- Scott, J. A. and Palmer, S. J., 1990, Sites of cadmium uptake in bacteria used for biosorption, Applied Microbiology and Biotechnology, 33, 221-225.
- Wilkins, E. and Yang, Q., 1996, Comparison of the heavy metal removal efficiency of biosorbents and granular activated carbons, Journal of Environmental Science Health, 31, 2111-2128.
- Norris, P. R. and Kelly, D. P., 1977, Accumulation of Cadmium and Cobalt by *Saccharomyces cerevisiae*, Journal of General Microbiology, 99, 317-324.
- Veglio, F., Beolchini, F. and Gasbarro, A., 1996, Biosorption of toxic metals: and equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp., Process Biochemistry, 32, 99-105.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T. and Cullimore, D. R., 1999, Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*, Bioresource Technology, 70, 95-104.