

수질-P10

게 껍질을 이용한 중금속 제거공정에서 각 중금속들(Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+})의 제거능 비교

신주남* · 박병윤 · 김동석

대구가톨릭대학교 응용과학부 환경과학전공

1. 서론

수질에 있어서의 중금속 오염의 심각성은 공업단지가 많은 대구에서의 심각한 환경문제로 대두되어 왔다. 특히 금속자원이 본격적으로 활용되는 20세기에 들어서부터 그 심각함이 부각되었다. 특히 염색 단지와 도금 공장이 많은 대구시의 폐수에는 납, 카드뮴, 크롬, 아연, 구리와 같은 중금속의 수원 오염은 그 심각함이 근래에 들어 대중에게 관심이 되고 있는 실정이다. 더구나 상수원의 오염에 대한 우려는 앞으로 이러한 중금속의 제거에 필요성과 아울러 보다 효율적인 방법의 모색을 요구하고 있다.

이러한 폐수의 중금속제거 공정으로 화학적 침전, 응집, 부상, 이온교환, 용매 추출, 착염화, 여과, 증발, 막 분리 방법 등을 들 수 있다. 모두 실용 가능한 방법이나 이들 방법들은 대부분 전 처리가 필요하고 2차 오염이 발생한다. 특히 수용액 중의 중금속 농도가 1~100 ppm정도로 낮을 경우에는 비효율적이고 비용이 비싸다는 단점이 있다. 흡착법 또는 이온교환법의 경우에는 흡착제로서 활성탄, 실리카겔, 활성알루미나 및 이온교환 수지 등이 널리 사용되고 있는데 이들은 물리적 화학적인 폐수처리에 많이 사용되고 있으나 공존이온 존재 시 비효율적이고 중금속만을 선택적으로 제거할 수 있는 흡착제는 고가이기 때문에 흡착능력이 우수함에도 불구하고, 일반적으로 대량소비가 되지 않고 특수한 경우에만 이용되고 있어 풍부하고 손쉽게 구할 수 있으면서도 가격이 저렴하고 경제적인 재료의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

이러한 개발의 일환으로 우리나라 동해에 많이 포획되는 홍게의 껍질에 대한 연구가 이루어지고 있다. 게 껍질은 게맛살 공정 중 다량의 부산물로서 중금속 제거에 사용함으로써 폐기물 처리, 활용이라는 측면에서 상당한 관심이 되고 있다.

실제로 폐수 등에 존재하는 중금속 이온은 단일 이온으로보다는 여러 가지 중금속 이온이 혼합되어 있는 경우가 대부분이다. 따라서 본 연구에서는 혼합 중금속 용액에서의 제거능을 살펴보고, 단일 용액에서의 결과를 비교·검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용한 게껍질은 동해에서 다량으로 포획되는 홍게로 게 가공업체에서 발생하는 부산물로 가공처리 과정에서 삶은 홍게의 껍질 부분만 분리한 것으로 상온에서 건조시킨 후 20~40 mesh의 입자의 크기로 분쇄하여 그대로 이용하였다. 게껍질의 비표면적과 평균공극직경은 각각 $13.35 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 368.58 \AA 이며, 화학적인 조성은 건조무게를 기준

으로 단백질(29.19 %), 재(40.60 %), 지질(1.35 %), 키틴(26.65 %), 기타(2.21 %) 이었다. 실험에 사용된 중금속은 $Pb(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 를 초순수 증류수에 용해시켜 만들어 사용하였다.

2.2. 실험방법

준비된 300 ml 삼각 플라스크에 중금속 이온 용액 200 ml을 넣은 후 0.2 g의 게 껍질을 투입하여 잘 교반한 후 실리콘 마개로 밀봉하고 진탕배양기 속에서 납 이온 제거 실험을 하였다. 복합 중금속 실험시는 각각의 중금속 농도를 용액의 희석배 만큼 농도를 진하게 만들어 혼합하여 사용하였다. 진탕배양기 내의 온도는 30 °C로 고정하고 150 rpm에서 반응시키면서 일정시간 간격으로 1.8 ml 씩 시료를 채취하여 10분 동안 원심분리(7,200×g)시킨 후 상등액을 1 ml을 시험관에 취하였다. 시료중의 중금속 농도는 원자흡광광도법(Atomic absorption spectrophotometer)을 이용하여 분석하였다. 모든 실험은 2회 또는 3회 반복하였으며, 이들의 평균치를 실험 결과에 나타내었다.

3.1. 결과 및 고찰

중금속 종류에 따른 게 껍질의 제거능을 보면 $Cr^{3+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$ 의 순으로 Cr^{3+} 의 제거능은 98.77 %로 가장 높게 나타났고 Pb^{2+} 의 제거도 95.6 %로 높게 나타난 반면, Cd^{2+} 의 제거는 71.6 %로 상대적으로 낮게 나타났다.

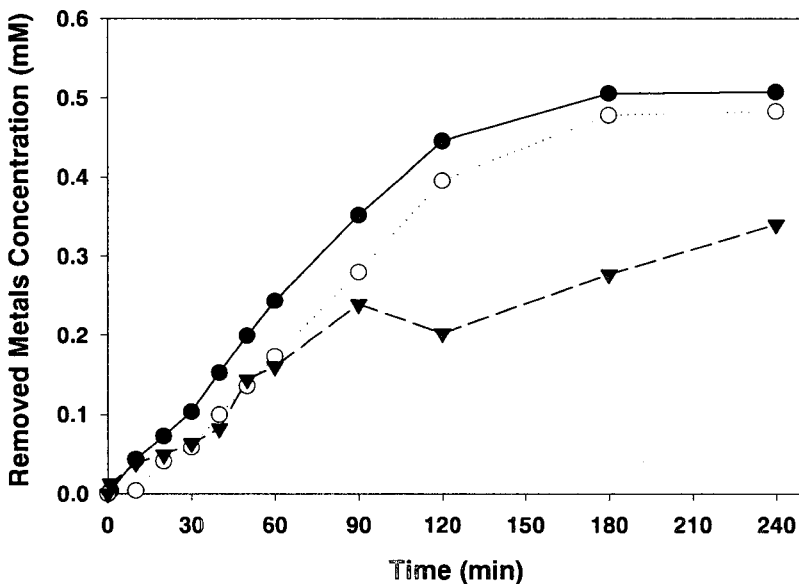


Fig. 1. Typical time courses of removed metals (●) Pb^{2+} , (○) Cr^{3+} and (▼) Cd^{2+} in Pb^{2+} solution (under initial metals concentration of 0.5 mmol/l and temperature was 5 and 30 °C)

첫째 납 이온의 제거를 보면 납과 카드뮴의 복합 중금속 용액에서의 게겍질의 제거능 (97 %)을 납 이온만 존재하는 용액의 제거능과 거의 비슷하게 나타냈지만 납 이온과 크롬 이온이 함께 들어있는 용액에서의 납 이온의 제거능(40 %)은 현저히 떨어짐을 관찰할 수 있었다.

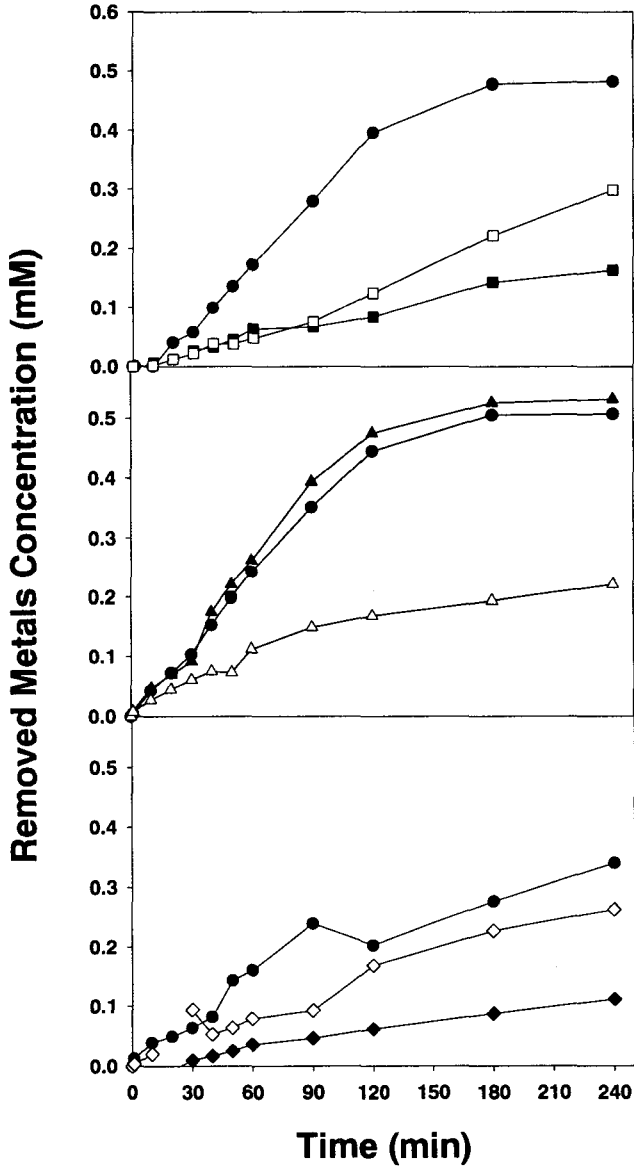


Fig. 2. Typical time courses of removed metals (A) Cr³⁺, (B) Pb²⁺ and (C) Cd²⁺ in single metal solution (●), and two metals solution (■, Cr³⁺ + Pb²⁺; □, Cr³⁺ + Cd²⁺; ▲, Pb²⁺ + Cd²⁺; △, Pb²⁺ + Cr³⁺; ◆, Cd²⁺ + Cr³⁺; ◇ Cd²⁺ + Pb²⁺)

두번째 카드뮴 이온의 계꺽질 제거능을 보면 납 이온과의 복합 중금속 용액에서의 제거능(50.5 %)은 단독일 때(71.6 %)에 비하여 다소 떨어졌다. 카드뮴과 크롬이온의 복합 중금속 용액이 경우의 계꺽질에 의한 카드뮴 제거능은 22%로 현저히 떨어짐을 알 수 있었다. 계꺽질의 중금속 제거에 있어서 크롬이 공존함으로 다른 중금속(Pb^{2+} , Cd^{2+})의 제거능이 떨어짐을 알 수 있었다. 이로써 복합 중금속 용액의 계꺽질 제거에 있어서 중금속들이 경쟁적인 관계에 있음을 알 수 있다.

단독 이온이 존재시 제거능이 가장 높은 크롬의 제거능을 측정해보면 카드뮴과 공존시 제거능(69.8 %)보다 납이온과 혼합 용액에서의 제거능(36.41 %)이 더 낮았다. 이는 크롬 또한 다른 중금속과 제거 경쟁에 있어서 우월한 위치에 있는 것은 아닌 것으로 보인다.

이 세 이온들의 혼합 중금속 용액에서는 제거능을 살펴보면, 단일 용액의 경우에 비해서 제거능이 낮았지만 계꺽질당 중금속 제거량은 비슷한 것으로 나타났다.

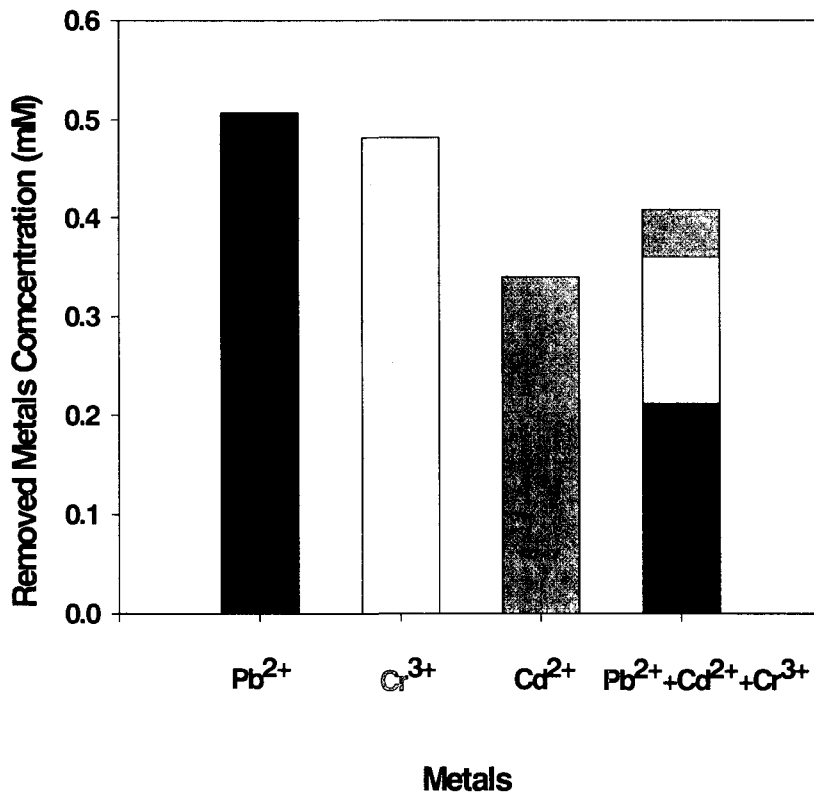


Fig. 3. Heavy metal removal efficiency in single metal solution and mixed metal solution.

4. 요약

실제로 폐수 등에는 중금속 이온이 단일이온으로 존재하기보다는 여러 중금속으로 존재하여 있는 것이 대부분이다. 이런 혼합 중금속의 이온들은 모두 경쟁적인 관계에 있으면서 각각의 중금속이온의 제거능은 떨어지지만 전체적인 중금속 제거량은 비슷한 것으로 나타났다.

참고문헌

- Lee, M.Y., J.M. Park and J.W. Yang, 1997, Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles, *Process Biochemistry*, 32, 671~677.
- 안희경, 박병윤, 김동석, 2000, 게 껍질을 이용한 수중의 중금속 제거, *한국환경과학회지*.
- Tsezos, M. and B. Volesky, 1982, The mechanism of uranium biosorption, *Biotechnol. Bioeng.*, 24, 385~401.
- Zhang, L., L. Zhao, Y. Yu and C. Chen, 1998, Removal of lead from aqueous solution by non-living *Rhizopus nigricans*, *Wat. Res.*, 32, 1437~1444.
- Akthar, N.Md., S.K. Sastry and M.P., 1993, Biosorption of silver ions by processed *Aspergillus niger* biomass, *Biotechnol. Lett.*, 17, 551~556.
- Karavaiko, G.I., A.S. Kareva, Z.A. Avakian, V.I. Zakharova and A.A. Korenevsky, 1996, Biosorption of scandium and yttrium from solutions, *Biotechnol. Lett.*, 18, 1291~1296.