

폐수/폐기물-P8 Crab shell 충전 칼럼을 이용한 수중 중금속의 연속 제거능 비교에 관한 연구

신주남*, 김동석

대구가톨릭대학교 응용과학부 환경과학전공

1. 서론

수중 중금속은 유기 오염물질과는 달리 분해가 되지 않는 독성물질로 환경 중에 미량만 방출되어도 먹이사슬을 통해 다시 인체 내에 축적되어 여러가지 질병을 일으키는 치명적인 물질이다. 지금까지 중금속의 처리법으로는 침전법, 흡착법, 이온교환법, 역삼투압법, 전기분해법 등이 있었지만 2차 오염 문제와 초기 설치시의 부담 및 과도한 운영비, 잦은 고장, 막 세척의 필요성 등의 여러 가지 문제점들이 있다. 이러한 문제로 새로운 중금속 처리 연구가 이루어지고 있다. 좁은 pH영역에서만 제거 가능하고 낮은 농도에서 처리능이 저하되는 문제점들을 극복할 수 있는 새로운 방법으로 생물흡착법(biosorption)에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 생물흡착에 가장 많이 이용되고 있는 미생물들의 가장 큰 문제점은 중금속 제거 공정이 연속적으로 이루어 질 경우에 발생하는 미생물과 용액의 분리문제이다. 분리에 관한 문제를 미생물 고정화에 의해 해결하고자 하는 시도가 많이 이루어지고 있으나, 미생물 고정화에 따른 운영비가 증가하게 되고 탈착에 따른 고정화의 해체 문제가 발생할 수 있어 상당한 어려움이 있는 실정이다. 그러므로 현재까지 생물흡착에 대한 수많은 연구노력에도 불구하고 실용적으로 적용된 예는 그다지 많지 않다. 중금속 처리를 위한 새로운 생물흡착 시스템이 실용화되기 위해서는 기존 중금속 제거 시스템에 비해 경쟁력이 있어야 하고, 가능한 기존 처리 기술과 조화를 이룰 수 있어야 할 것으로 판단된다. 이러한 생물흡착제는 기존의 이온 교환수지나 활성탄과 같은 흡착제보다는 훨씬 뛰어난 흡착능을 가지고 있을 뿐만 아니라, 가격도 저렴하게 생산할 수 있어 경제성이 있는 것으로 평가되고 있다. 본 연구에서는 수용액상에 존재하는 중금속 이온을 처리하기 위하여 수산물 가공공장(계맛살 제조공장)에서 많이 폐기되는 crab shell을 이용하고자 한다. Crab shell을 이용한 중금속 제거공정의 장점은 대규모로 폐기되는 crab shell을 재활용할 수 있어 경제성이 있을 뿐만 아니라, 환경친화적이라 할 수 있다. 또한 입자의 크기를 임의로 조절 가능하여 공정에 적용하기가 용이하고, 미생물과 달리 고정화 할 필요가 없다. 선행연구에서 crab shell은 다른 흡착제(CER, zeolite, GAC)에 비해 중금속 제거능이 뛰어나다는 것은 입증된 바 있다.

본 연구에서는 crab shell 충전 칼럼을 이용하여 수중 여러 중금속(Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+})의 연속적 제거능을 비교해보고 충전 칼럼내의 중금속의 탈착능을 관찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 crab shell은 동해에서 다량으로 포획되는 홍게(*Chionoecetes opilio*)를 게 가공업체에서 가공하는 과정에서 발생하는 부산물로서, 가공처리 중에 단순히 삶는 공정을 통해 육질만 분리한 채 상온에서 방치되었다. 상온에서 건조시킨 후 20~40 mesh (420~841 μm)의 입자의 크기로 분쇄하여 그대로 이용하였다. BET법에 의해 측정된 crab shell의 비표면적과 평균공극직경은 각각 13.35 m^2/g 과 368.58 \AA 이며, 화학적인 조성은 건조무게를 기준으로 단백질(29.19 %), 재(40.60%), 키틴(26.65 %), 지질(1.35 %), 기타(2.21%)이었다. 실험에 사용된 중금속 용액은 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 을 초순수 증류수에 용해시켜 각각 10 mM의 모액을 만들어서 일정한 농도로 희석하여 사용하였다. 연속적 실험에서는 길이가 30 cm이고 내경이 1 cm인 항온수 자켓이 있는 이중관 Bio-column을 사용하였다.

2.2. 실험방법

중금속 이온들의 연속적 제거 실험은 bio-column에 crab shell 0.5 g을 투입한 후 외부의 설치된 중금속 용액 저장고로부터 용액을 정량펌프로 일정량을 column에 하향식으로 유입시켰다. 중금속 용액의 pH는 산(0.1N- HNO_3)과 염기(0.1N- NaOH)용액으로 5로 맞춘 후 사용하였다. 중금속의 농도는 0.25 mM로 일정하게 유지하였다. 정량펌프를 이용하여 유입량은 2.1~2.4 ml/min 으로 일정하게 유지시켰다. Column을 지나 유출되는 용액을 일정시간 간격으로 15 ml를 취하여 GF/C로 여과한 용액과 여과하지 않은 용액을 산 용액으로 희석하여 원자흡광분광광도계(Perkin Elmer 3300)를 이용하여 각각의 중금속 이온농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} 의 제거 비교

Crab shell 0.5 g을 충전시킨 칼럼에 각 중금속의 초기농도를 0.25 mM로 일정하게 유지한 상태에서, BVs에 따른 4가지 단일 중금속들(Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+})의 제거량 변화를 관찰하였다(Fig. 1). Crab shell에 의한 Pb^{2+} 의 제거는 crab shell내에 함유되어 있는 $\text{CaCO}_{3(s)}$ 의 Ca^{2+} 와 이온교환에 의해 내부에서 $\text{PbCO}_{3(s)}$ 형태의 복합체를 형성되기도 하고 물리적인 축적으로 인해 제거되기도 한다. 뿐만 아니라 crab shell표면에 흡착도 이루어지고 $\text{CaCO}_{3(s)}$ 의 용해로 인해 crab shell 외부에 발생하는 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{2(s)}$ 와 $\text{PbCO}_{3(s)}$ 의 침전으로 제거되는 부분도 있기에 연속적인 중금속 제거에 있어서는 미세 침전물이 칼럼 밖으로 유출될 가능성이 있으므로 칼럼을 통과하여 유출되는 중금속 용액을 GF/C로 여과한 용액과 여과하지 않은 용액으로 구분하여 산(0.1 N HNO_3)으로 희석하여 중금속 농도를 측정하였다.

Pb^{2+} (Fig. 1(A))의 경우 여과된 Pb^{2+} 용액은 1,000 BVs까지 유출 농도가 0.005 mmol/l 이하로 99 %의 제거효율을 보이고 있지만, 여과하지 않은 상태의 Pb^{2+} 용액은 40 BVs까

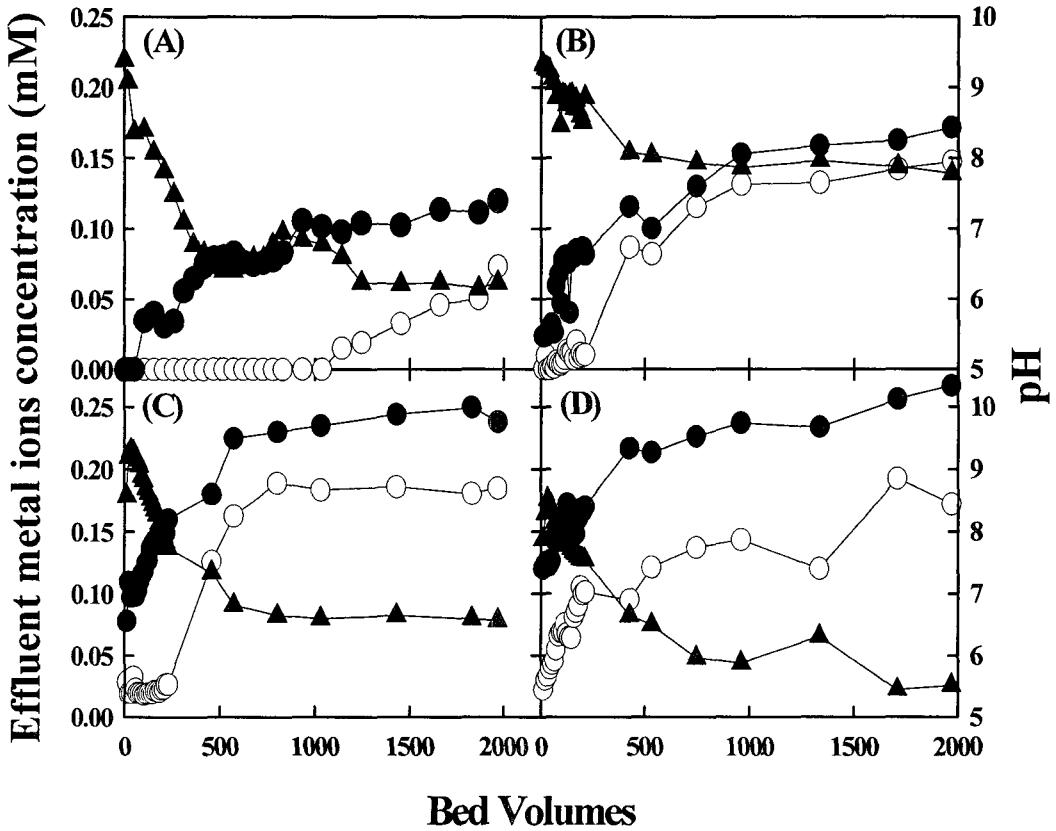


Fig. 1. Typical bed volume courses of effluent metal concentration : (A) Pb^{2+} , (B) Cd^{2+} , (C) Cu^{2+} , (D) Cr^{3+} concentration; (○) Filtrated metal concentration, (●) Unfiltrated metal concentration, (▲) pH. Initial metal concentration and temperature were 0.25 mmol/l and 25 °C respectively. Influent pH was 5.0 and flow rate were (A) 2.04 ml/min, (B) 2.10 ml/min, (C) 2.25 ml/min, (D) 2.13 ml/min.

지 0.005 mmol/l이하의 농도로 99 %의 제거효율을 보이지만 그 이상의 BVs에서는 일정량의 Pb^{2+} 의 유출이 증가되고 있는 것으로 관찰되었다. 유입되는 Pb^{2+} 용액의 pH를 5.0으로 일정하게 유지하였지만 초기 BVs에서 pH 9.5까지의 급격한 pH 증가를 관찰할 수 있었다. 초기에 pH가 9.5까지 올라간 후 500 BVs 지점에서는 6.5로 급격하게 감소하였고 2,000 BVs까지는 pH 6에 도달하면서 완만한 변동을 나타내고 있다. 이는 crab shell의 내부의 58 %를 차지하는 $CaCO_3$ 의 유출이 되면서 pH가 증가하는 것으로 판단된다. 시간이 지나면서 pH가 감소하는 것은 crab shell의 용액 속의 $CaCO_3$ 가 초기에는 많이 유출되면 용액속 Pb^{2+} 와 급격하게 반응하면서 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_{2(s)}$ 와 $PbCO_{3(s)}$ 를 형성하면서 Pb^{2+} 가 제거되는 동시에 용액속의 CO_3^{2-} 가 감소하면서 pH가 감소하게 된다. 즉 pH의 변화 곡선과 Pb^{2+} 유출곡선이 상당한 상관관계가 있음을 알 수 있다. Cd^{2+} (Fig. 1(B))의 경

우 유출되는 Cd^{2+} 의 농도가 유입되는 농도의 5 %이내인 파과점이 200 BVs에서 나타나고 1,000 BVs까지 Cd^{2+} 의 농도가 0.1 mmol/l로 급격하게 증가하다가 2,000 BVs까지 0.15 mmol/l로 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. Cu^{2+} (Fig. 1(C))의 경우는 Cd^{2+} 와 유사한 경향을 보였다.

Cr^{3+} (Fig. 1(D))의 경우는 초기 2 BVs부터 일정한 Cr^{3+} 농도가 유출되고 있는 것을 알 수 있다. 초기 농도 변화를 보면 2 BVs의 0.02 mmol/l에서 85 BVs에서 0.1 mmol/l로 급격하게 증가하는 경향을 보이다가 2,000 BVs까지 0.2 mmol/l 범위내로 완만한 증가를 보였다.

Crab shell의 충전 칼럼을 이용한 단일 중금속의 연속적 제거에 있어서 파과점이 나타나면서 가장 변화가 많은 1,000 BVs까지의 crab shell g당 제거량을 보면 Pb^{2+} 는 0.61 mmol/g으로 가장 많은 제거량을 보였고 그 다음으로 Cd^{2+} 가 0.37 mmol/g, Cu^{2+} 와 Cr^{3+} 은 각각 0.28 mmol/g, 0.30 mmol/g으로 나타났다. 즉 crab shell 충전 칼럼을 이용한 단일 중금속의 연속적 제거에 있어서는 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+}$ 순으로 나타났다.

3.2 중금속 제거 후 crab shell의 상태변화

Crab shell을 충전한 칼럼을 이용한 수중 중금속의 연속적 제거에 있어서 칼럼내의 crab shell에는 어떠한 변화가 있는지를 알아보기 위하여 중금속 제거반응이 끝난 후, crab shell을 꺼내어 관찰해 보았다(Fig. 2). 반응이 들어가지 전의 crab shell(Fig. 2(A))

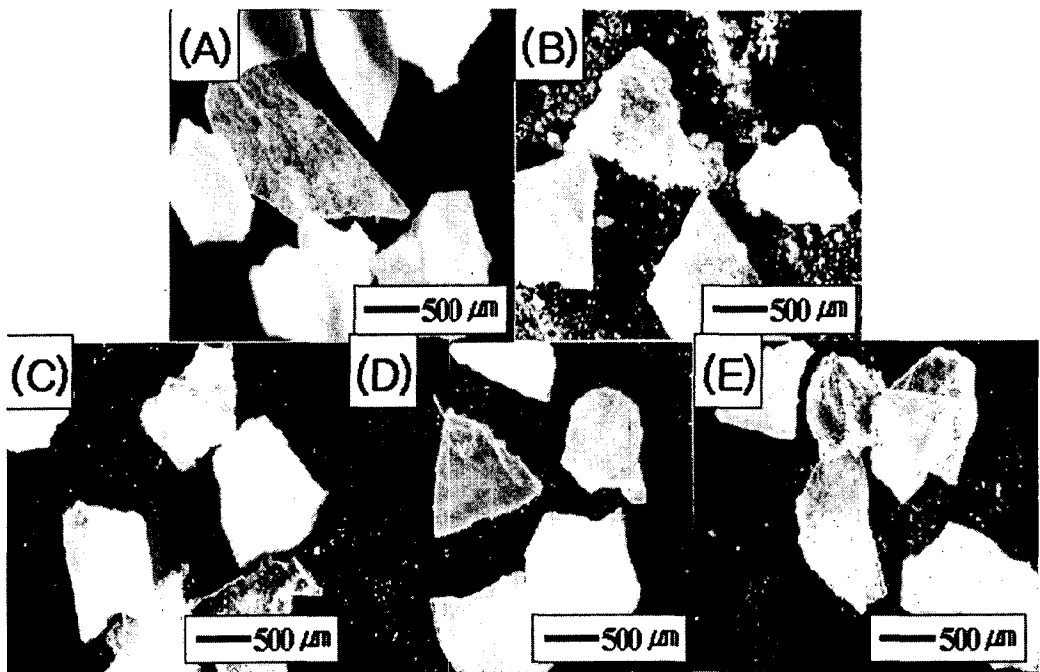


Fig. 2. Photographs of (A) crab shell, (B) crab shell in Pb^{2+} solution, (C) crab shell in Cd^{2+} solution, (D) crab shell in Cu^{2+} solution, (E) crab shell in Cr^{3+} solution.

은 색깔이 선홍색을 띠면서 표면이 매끄러운 것으로 관찰되었으며, 중금속 용액을 제거한 crab shell의 표면을 관찰하면, Pb^{2+} (Fig. 2(B))의 경우는 표면에 많은 미세 침전물이 있는 것을 관찰할 수 있었고 Cr^{3+} (Fig. 2(E)) 또한 미세 침전물이 표면에 부착되어져 있는 것을 알 수 있었다. Cd^{2+} (Fig. 2.(C))와 Cu^{2+} (Fig. 2(D))는 많은 침전물을 보이지는 않았지만, 미량의 미세 침전물이 crab shell 표면에 존재하고 있는 것을 알 수 있었다. Fig. 1에서 보면 Cd^{2+} 의 경우 유출되는 미세 침전물량이 전체 제거되는 중금속량의 16.2 %로 다른 중금속보다 낮게 나타났는데, 칼럼내의 crab shell 표면에도 미세침전물은 많이 발견되지 않았다. Cd^{2+} 의 경우는 crab shell의 수중 중금속 제거 메카니즘 중에서 미세 침전보다는 내부의 화학적 침전이나 물리적 침전에 의한 제거가 더 많이 일어나는 것으로 판단되어진다. Pb^{2+} 의 경우는 유출되는 미세 침전량이 전체 제거량 중 26.6 %를 차지하고 칼럼내 crab shell 표면에서도 다른 중금속들보다 월등히 많은 미세 침전물이 관찰되었다. Pb^{2+} 의 경우는 중금속 제거는 화학적 침전이나 물리적 침전에 따른 미세침전에 의해 많이 이루어지고 있는 것으로 판단된다. Cu^{2+} 와 Cr^{3+} 의 경우, 중금속의 고유 색깔인 청색이 중금속 제거가 끝난 후 crab shell 표면에 착색된 것을 관찰할 수 있었다.

3.3 각 중금속들의 연속적인 탈착 특성 비교

Crab shell을 이용한 수중 중금속 중의 중금속 이온 제거 실험을 수행한 다음, 1 N HNO_3 를 일정하게(2.10 ml/min) 주입하면서 탈착되는 중금속 이온농도를 측정하였다(Fig. 3). 연속적인 중금속 제거 실험이 끝난 후 1 N- HNO_3 를 주입하여 유출되는 중금속 농도를 조사해보면, Pb^{2+} (Fig. 3(A))와 Cd^{2+} (Fig. 3(B))의 경우는 중금속이 초기부터 높은 농도(20~30 mmol/l)로 유출되다가 20 BVs에서부터 급격하게 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. Cu^{2+} (Fig. 3(C))와 Cr^{3+} (Fig. 3(D))의 경우도 초기 BVs에서 20~30 mmol/l로 높은 농도로 유출되다가 15 BVs에서 급격하게 감소하는 것으로 나타났다. 모든 중금속이 초기 BVs에서 높은 농도로 유출되는 것을 관찰할 수 있었다. 1 N- HNO_3 을 이용한 탈착에서는, 많은 중금속이 초기에 탈착되어 유출되는 것으로 나타났다.

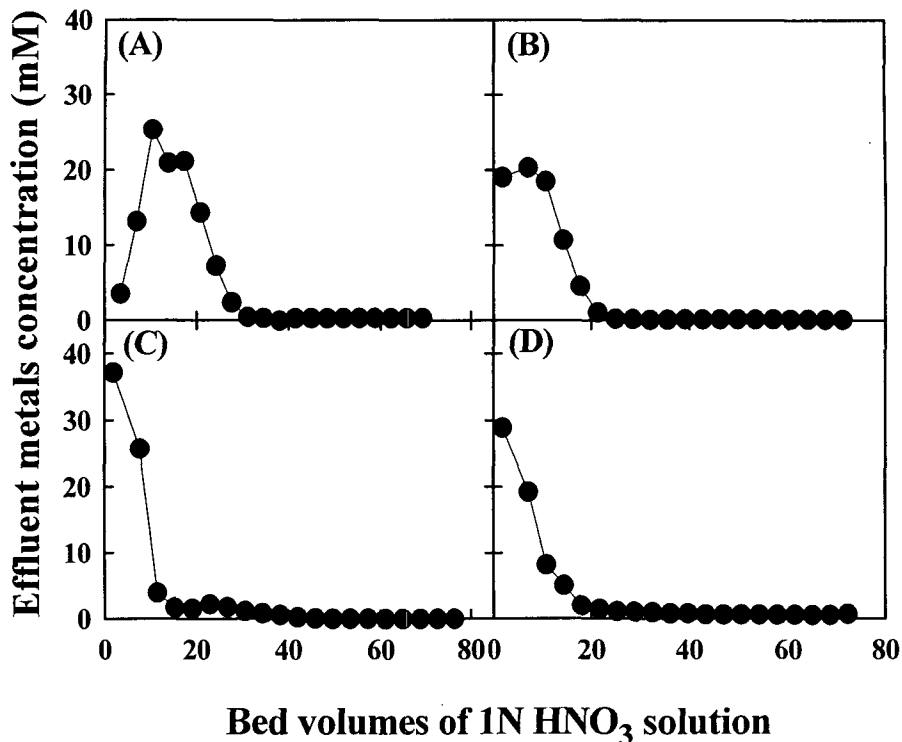


Fig. 2. Typical bed volume courses of effluent metal ions in desorption process : (A) Pb^{2+} , (B) Cd^{2+} , (C) Cu^{2+} , (D) Cr^{3+} .

4. 요약

Crab shell 충전 칼럼을 이용한 수중 중금속의 연속적 제거에 있어서 여러 중금속 (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+})의 제거능 비교와 중금속 제거 전후의 crab shell의 표면 변화를 관찰해 보았다.

Crab shell 충전 칼럼의 중금속 제거능을 알아보기 위해, 가장 변화가 많은 1,000 BVs까지의 crab shell g 당 각각 중금속의 제거량을 비교해 보면 Pb^{2+} (0.61 mmol/g) > Cu^{2+} (0.43 mmol/g) > Cd^{2+} (0.38 mmol/g) > Cr^{3+} (0.30 mmol/g) 순으로 나타났다.

Cd^{2+} 의 경우는 미세 침전보다는 내부의 화학적 침전이나 물리적 침전에 의한 제거가 더 많이 일어나고 Pb^{2+} 의 경우는 유출되는 미세 침전량이 전체 제거량 중 26.6 %를 차지하고 칼럼내 crab shell 표면에서도 다른 중금속들보다 월등히 많은 미세 침전물이 관찰됨으로 Pb^{2+} 의 경우는 중금속 제거는 화학적 침전이나 물리적 침전에 따른 미세침전에 의해 많이 이루어지고 있는 것으로 판단된다. Cu^{2+} 와 Cr^{3+} 의 경우, 중금속의 고유 색깔인 청색이 중금속 제거가 끝난 후 crab shell 표면에 착색된 것을 관찰할 수 있었다.

Crab shell 충전 칼럼을 이용한 수중 중금속 제거 후 중금속을 고농도로 수거하기 위한 탈착에 있어서는 초기 20 BVs 내에서 대부분의 중금속이 탈착되어 유출되는 것을 관찰 할 수 있었다.

참 고 문 헌

- Leusch, A., Holan, Z.R., and Volesky, B., 1995, Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae, J. Chem. Technol. Biotechnol., 62, 279-288.
- Macaskie, L. E., K. M. Bonthron, P. Yong, and D. T. 2000, Goddard Enzymically mediated bioprecipitation of uranium by a *Citrobacter* sp.: a concerted role for exocellular lipopolysaccharide and associated phosphatase in biomineral formation. Microbiology 146:1855-1867.
- Volesky, B., 1990, Biosorption and biosorbents, In Biosorption of Heavy metals (ed. Volesky, B.), CRC Press, 3-5.
- Zhao, M. and Duncan, J.R., 1997, "Use of formaldehyde cross-linked *Saccharomyces cerevisiae* in column bioreactors for removal of metals from aqueous solutions", Biotechnology Letters, 19(10), 953-955.
- 서정호, 김동석, 송승구, 1999, 납의 생물흡착에 미치는 세포외 고분자 물질의 영향, 한국 생물공학회지, 14(1), 66-70.
- 서진중, 1995, 발겉질을 이용한 중금속 흡착, 조선대학교 석사학위논문.
- 안희경, 박병운, 김동석, 2000, 게 겉질을 이용한 수중의 중금속 제거, 한국환경과학회지, 9(5), 409-414.
- 이무열, 1994, 게겉질을 이용한 납의 생물 흡착 제거, KAIST 석사학위논문.
- 환경부, 1998, 공장폐수의 발생과 처리.