

Reduction Kinetics of Hexavalent Chromium during Biosorption onto the Protonated *Ecklonia* Biomass

박동희, 윤영상, 박정진, 김상민, 박종문
포항공과대학교 환경공학부/화학공학과
전화 (0562) 279-2275, 팩스 (0562) 279-2699

Abstract

Hexavalent chromium was removed by means of biosorption onto the protonated brown seaweed biomass. During the biosorption Cr(VI) was reduced to Cr(III), which resulted in accumulation of Cr(III) in the solution. The Cr(VI) reduction rate increased with increases of initial Cr(VI) and biosorbent concentrations and decrease of solution pH. Based upon the experimental results at various conditions, we suggested the mechanism for the chromium removal as following serial reactions: (1) sorption of anionic Cr(VI) onto the positively charged site of biomass, (2) reduction of Cr(VI) to Cr(III) on the positively charged site, (3) desorption of Cr(III) from the positively charged site, and (4) sorption of cationic Cr(III) onto the negatively charged site of biomass.

Key words: biosorption, metal, chromium, reduction kinetics, seaweed, *Ecklonia*

서 론

크롬은 수계환경에서 심각한 유해성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며 인간 발암물질의 하나로 EPA Group A에 분류되고 있는 유독물질이다. 크롬의 경우 다양한 산화상태(di-, tri-, penta-, hexa-)로 존재할 수 있는데 폐수중에는 대부분 3가 또는 6가의 상태로 존재하며, 6가 형태가 3가 형태보다 더욱 독성이 강하다. 6가 크롬의 경우 산성용액에서 주로 HCrO_4^- 와 같은 음이온으로 존재하며(pH가 5 이하에서 90% 이상) 3가 크롬의 경우에는 산성에서는 Cr^{3+} 로 존재하지만 pH가 5 이상이면 Cr_2O_3 형태로 침전이 일어난다. 크롬폐수의 처리를 위해 현재 가장 일반적으로 사용하는 수산화침전법은 바로 이와 같은 원리를 이용하는 것이다. 그러나 이러한 화학적침전법의 경우 저조한 처리효율뿐만 아니라 화학슬러지가 다량으로 발생한다는 단점이 지적되고 있다. 슬러지의 발생을 최소화할 수 있는 방법으로는 이온교환법을 들 수 있는데 고가의 이온교환수지를 사용해야 하므로 폐수처리에 적용하는데 경제적 한계가 있다. 한편 바이오매스를 이용한 생체흡착기술(biosorption)의 경우

상기와 같은 기존 기술의 단점을 극복할 수 있는 경제적 방법의 하나로 인식되면서 활발히 연구·개발되어 오고 있다. 본 연구에서는 크롬의 생체흡착에 대한 속도론적 해석을 다루고자 하는데 특히 생체흡착 과정에서 일어나는 6가 크롬의 환원에 초점을 맞추고 있다. 왜냐하면 크롬의 생체흡착의 경우 흡착과정과 동시에 산화환원반응이 일어나며 이러한 반응이 6가 크롬의 제거에 기여하는 바가 큰 것으로 나타났다기 때문이다.^{1,2} 우선 6가 크롬의 환원에 미치는 주요 환경인자에 대한 영향을 살펴보고 제거 메커니즘에 대하여 고찰하며 속도론적으로 해석을 실시하고자 한다.

재료 및 방법

본 연구에 사용된 바이오매스는 해조류의 일종인 곰피(*Eklonia* sp.)로서 도금폐수중의 크롬을 제거하는 성능이 우수한 것으로 보고된 것이다.¹ 바이오매스에 결합되어 있는 각종 금속이온을 수소이온으로 치환하기 위하여 2N HCl에서 12시간동안 접촉시킨 이후에 증류수로 수회 세척하고 60°C에서 건조하여 실험에 사용하였다. 크롬의 제거 및 환원에 영향을 미치는 주요인자인 초기 Cr(VI) 농도, 바이오매스 농도, pH를 변화시키면서 시간에 따른 수용액중의 크롬농도를 측정하였다. 이때 크롬이 제거되면서 용액의 pH가 변화하게 되는데 본 실험에서는 HCl 또는 NaOH를 이용하여 목적하는 pH를 유지시켰다. 실험은 500mL 플라스크(250mL의 운전용량)에서 수행하였는데 시간에 따라 채취하는 시료의 부피의 합이 전체 운전용량의 5%이하가 되도록 하였다. 크롬을 함유한 수용액에 바이오매스를 투입한 후 150rpm, 25°C에서 반응을 진행시켰다. 시료중의 크롬 농도는 6가와 3가를 구분하여 분석하였는데, 6가의 경우 산성조건에서 1,5-diphenylcarbazide와 반응시켜 발색을 유도하는 흡광도법을 사용하였으며, 3가의 경우 과망간산칼륨을 이용하여 6가로 산화시킨 후에 위의 6가 분석법을 통해 총 크롬의 농도를 측정하여 6가와 3가의 차이로 구하였다.³

결과 및 고찰

수용액에 포함된 초기 Cr(VI)의 농도에 따른 영향을 살펴보았다.(Fig. 1) 모든 경우에 Cr(VI)는 8시간 이내에 완전히 제거되었으며 초기농도가 낮을수록 제거에 소요되는 시간이 짧아지는 경향을 보였다. 이때 Cr(VI)의 농도가 급격히 감소하면서 원래 존재하지 않았던 Cr(III)가 나타나는데 Cr(VI)가 완전히 제거되는 시점에서 최고치에 이르다가 다시 감소하여 결국 일정한 농도를 유지하였다. 또한 최종적으로 용액에 존재하는 Cr(III)의 농도는 초기 Cr(VI)농도가 증가할수록 높아짐을 알 수 있었다. 따라서 크롬의 생체흡착과정에서 Cr(VI)는 Cr(III)로 환원되는데, 이 Cr(III)는 산성조건에서 바이오매스와 친화력이 낮아서 다시 용액중으로 용출되는 것으로 생각할 수 있다.² 특히 Fig. 1은 Cr(VI)의 초기농도가 증가할수록 이러한 환원반응은 좀더 빠르게 일어난다는 사실을 보여주고 있다. 또한 크롬의 제거는 바이오매스의

농도에 의하여 크게 영향을 받았다.(Fig. 2) 즉 바이오매스의 농도가 높으면 환원속도가 가속화되어 Cr(III)의 출현이 빠르고 순간적인 Cr(III)의 축적 현상이 현저하게 나타나고 있다. 한편 바이오매스의 농도가 1 g/L의 경우에는 Cr(III)의 농도는 peak없이 서서히 증가하였다. 이와 같은 실험결과로부터 다음과 같이 크롬 제거의 단계 메커니즘을 생각해 볼 수 있을 것이다. (1) sorption of anionic Cr(VI) onto the

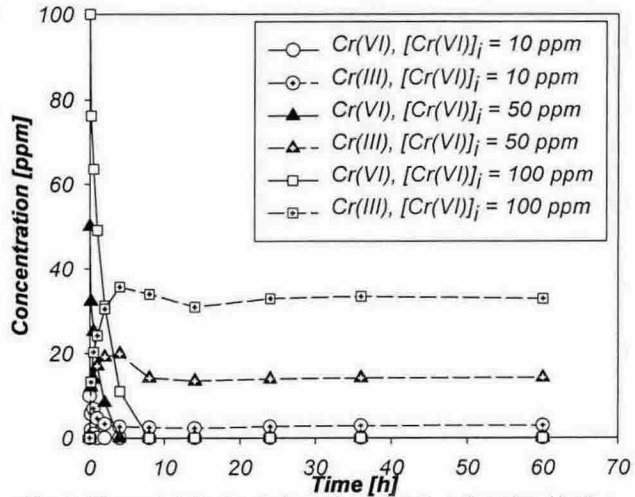


Fig. 1. Time variations of chromium species dissolved in the aqueous phase at different initial Cr(VI) concentrations. The solution pH was controlled at 2.0 and the biosorbent concentration was 5 g/L.

positively charged site of biomass, (2) reduction of Cr(VI) to Cr(III) on the site, (3) desorption of Cr(III) from the positively charged sites, and (4) sorption of cationic Cr(III) onto the negatively charged site of biomass. 결국 실험결과와 같은 time course는 상기와 같은 일련의 반응에 의해 순차적으로 일어나는 것으로 볼 수 있는데 3단계는 site와 Cr(III)가 서로 다른 전하를 띠고 있기 때문에 대단히 빠를 것으로 판단된다. 즉, Cr(III)의 순간적인 축적현상은 환원반응(2단계)이 대단히 빠르고 Cr(III)의 흡착(4단계)이 느린 경우에 현저하게 나타난다고 볼 수 있을 것이

다. Fig. 2에서의 결과처럼 바이오매스의 농도가 증가하면 말기의 Cr(III) 농도가 감소하는 경향이 나타나는데 이는 반응말기에 거의 일정하게 유지되는 Cr(III)의 농도는 결국 음의 전하를 갖는 binding site와 평형을 이루기 때문으로 사료된다. 중금속의 생체흡착에서 가장 중요한 환경인자는 pH로 알려져 있는데 크롬의 생체흡착 및 환원반응에 미치는 영향 또한 현저하게 나타났다.(Fig. 3) 즉 수소이온

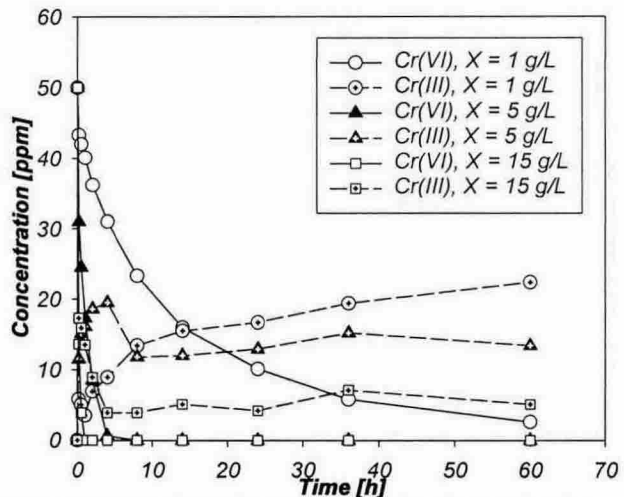


Fig. 2. Time variations of chromium species dissolved in the aqueous phase at different biosorbent concentrations. The solution pH was controlled at 2.0 and the initial Cr(VI) concentration was 50 mg/L.

농도가 증가할수록 Cr(VI)의 제거속도는 대단히 빨라서 거의 수분만에 용액중에서 사라졌다. 한편 Cr(III)의 경우 pH가 낮을수록 용액중에 다량 잔존함을 알 수 있는데, 이는 낮은 pH에서는 양이온 형태의 Cr(III)의 결합이 proton에 의해 크게 간섭받기 때문이다. pH가 4인 경우에는 초기에 Cr(VI)가 급격히 감소한 이후에 감소속도가 느려지는 것을 발견할 수 있다. 즉 초기에는 흡착(1단계)에 의한 제거이며 이후에는 Cr(VI)의 환원(2단계)에 의한 것으로 보인다. 즉 pH가 낮을수록 환원속도는 빨라진다는 결론을 내릴 수 있는데 이것은 HCO_4^- 가 Cr^{3+} 로 환원될 때 수소이온이 반응에 참여하기 때문인 것으로 생각된다.⁴

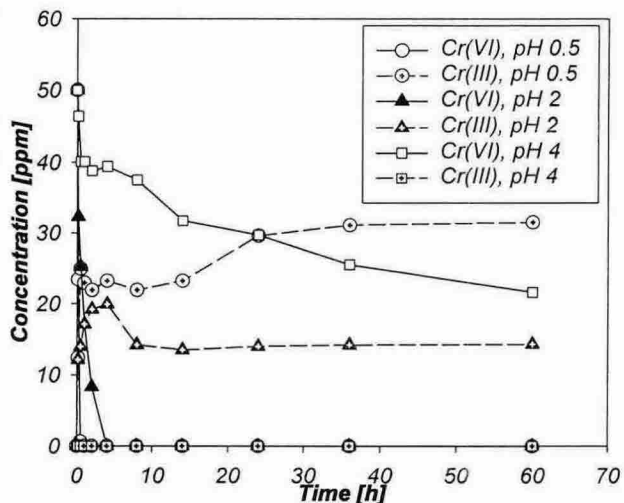


Fig. 3. Time variations of chromium species dissolved in the aqueous phase at different solution pHs. The biosorbent concentration was 5 g/L and the initial Cr(VI) concentration was 50 mg/L.

참고문헌

1. Lim, H.S., Park, E.J., Park, J.J., Yun, Y.-S., Park, J.M. (1999) Removal of chromium from tin-plating wastewater using the biosorption, Proceedings of Fall Meeting of Korean Society of Environmental Engineers, KJIST, 5-6.
2. Yun, Y.-S., Lim, H.S., Park, J.J., Park, D., Park, J.J. (2000) Chromium removal from tin-plating wastewater using Ecklonia biomass as a biosorbent, Water Res., submitted.
3. Clesceri, L.S., Greenburg, A.E., Eaton, A.D. (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edn, pp.366-368, APHA, AWWA & WEF, Washington, D.C.
4. Kratochvil, D., Pimentel, P., Volesky, B. (1998) Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, Environ. Sci. Technol., 32, 2693-2698.