

## 폐수/폐기물-P7 수중 중금속의 연속적인 제거에 있어 여러 흡착제의 제거능 비교에 관한 연구

신주남\*, 김동석

대구가톨릭대학교 응용과학부 환경과학전공

### 1. 서론

중금속 이온을 함유한 폐수의 처리 방법으로는 이온교환법, 흡착법, 전기화학법, 역삼투법 등이 있으나 여러 가지 장단점을 가지고 있다. 그러나 이러한 대부분의 재래식 기술들은 전처리가 필요하거나 화학약품으로 인한 2차 오염의 문제가 발생 할 뿐 만 아니라 초기 설치시의 부담 및 과다한 운영비, 잦은 고장, 막 세척의 필요성 등의 여러 가지 문제점들이 있다. 그러므로 기존의 중금속 이온을 함유한 폐수를 처리하는 방법들이 가진 단점들 중에서도 특히, 좁은 pH영역에서만 제거 가능하고 낮은 농도에서 처리능이 저하되는 문제점들을 극복할 수 있는 새로운 방법으로 생물흡착법(biosorption)은 바이오매스(biomass)를 이용하여 중금속 또는 방사성 핵종을 축적, 흡착 또는 침전시켜 제거하는 방법으로 많은 연구자들에 의해 연구가 진행되고 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 이유로 최근 가격이 싸고 폐기물의 형태로 버려지는 비활성 생물흡착제에 대한 관심이 커지고 있다. 하지만 아직까지 실제 공정에 적용하기 위한 연속적 중금속 제거 실험에 대해서는 많이 이루어지지 않고 있다. 본 연구에서는 crab shell을 충전한 column을 이용하여 연속적 중금속 제거능력을 관찰해보았고 crab shell을 충전한 column의 중금속 제거능을 비교하기 위하여 다른 흡착제(GAC, Ion exchange, Zeolite)와의 비교 실험을 수행하였다.

### 2. 실험재료 및 방법

#### 2.1. 실험재료

실험에 사용된 실험재료는 crab shell, 양이온 교환수지(cation exchange resin, CER), 제올라이트(zeolite), 입상활성탄(granular activated carbon, GAC)로서, crab shell은 우리나라 동해에서 다량 포획되는 홍게(*Chionoecetes opilio*)의 식품가공처리 중 발생하는 부

산물로서 단순히 삶는 공정을 통해 육질만 분리한 채 상온에서 방치되었다. Crab shell의 비표면적과 평균공극직경은 각각  $13.35 \text{ m}^2/\text{g}$ 과  $368.58 \text{ \AA}$ 이며, 화학적인 조성은 건조무게를 기준으로 단백질(29.19 %), 재(40.60%), 키틴(26.65 %), 지질(1.35 %), 기타(2.21%)이었다. 이온교환수지는 SIGMA사의 Dowex 50W 겔 타입의 강산 양이온 교환수지로 16~40 mesh( $354 \sim 1000 \mu\text{m}$ ) 입자크기의 것을 사용하였다. Zeolite, GAC의 입자크기는 각각 7~20( $841 \sim 2830 \mu\text{m}$ ), 12~16 mesh( $1000 \sim 1410 \mu\text{m}$ )였다. GAC의 표면적 평균공극직경은 각각  $1032.78 \text{ m}^2/\text{g}$ 과  $24.68 \text{ \AA}$ 였다. 이들 흡착제들은 전처리 없이 상온에서 보관되어진 채 실험에 그대로 이용되었다. 실험에 사용된 중금속 용액은  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 을 초순수 증류수에 용해시켜 각각 10 mM의 모액을 만들어서 일정한 농도로 희석하여 사용하였다. 초기 pH를 5로 맞추어 실험하였다. 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 일정량의 흡착제를 투입한 후 외부의 설치된 중금속 용액 저장고로부터 용액을 정량펌프로 일정량을 column에 하향식으로 유입시켰다. 중금속의 농도는 0.25 mM로 일정하게 유지하였다. 정량펌프를 이용하여 유입량은  $2.1 \sim 2.4 \text{ ml}/\text{min}$ 으로 일정하게 유지시켰다. Column을 지나 유출되는 용액을 일정시간 간격으로 15 ml를 취하여 GF/C로 여과한 용액과 여과하지 않은 용액을 산용액으로 희석하여 원자흡광분광도계(Perkin Elmer 3300)를 이용하여 각각의 중금속 이온농도를 측정하였다. Fig. 1에서 본 실험 과정을 개략적으로 나타내었다.

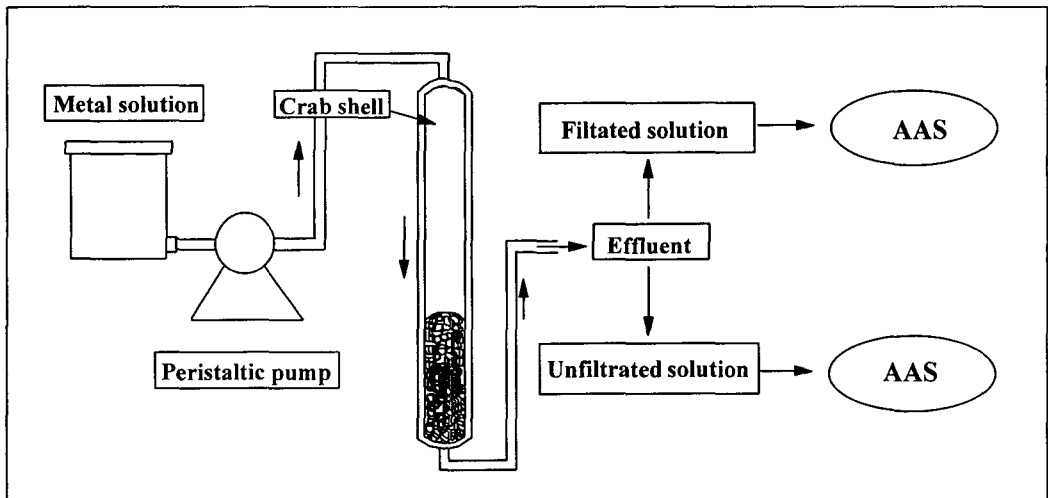


Fig. 1. The continuous experimental process.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Crab shell 충전 칼럼의 $Pb^{2+}$ 용액 제거능

수중 중금속 제거 메카니즘은 이온교환, 킬레이트, 배위결합 등 화학적 흡착과 crab shell 내의 물리적 축적, 미세침전과 같이 복합적인 제거 메카니즘을 가지고 있다. 연속적인 제거의 경우는 미세침전부분이 column 외부로 유출 될 가능성이 있으므로 여과하여 배출되는 용액을 여과한 용액과 여과하지 않은 용액으로 나누어 실험에 들어갔다.  $Pb^{2+}$ (Fig. 2)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 BVs까지 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.

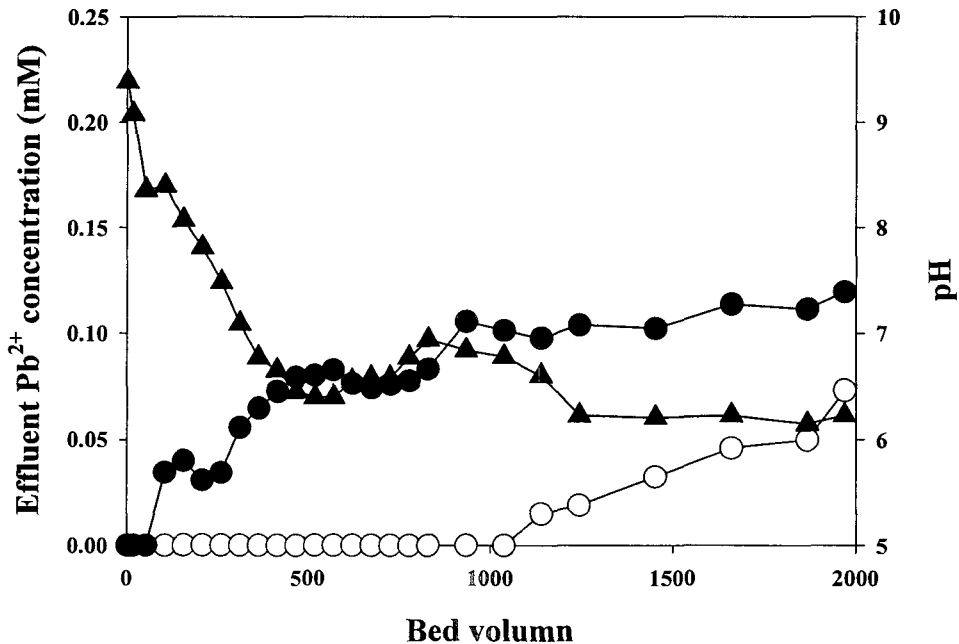


Fig. 2. Typical bed volume courses of effluent  $Pb^{2+}$  concentration ; (O) Filtrated metal concentration, (●) Unfiltrated metal concentration, (▲) pH. Initial metal concentration and temperature were 0.25 mmol/l and 25 °C respectively. Influent pH was 5.0 and flow rate were 2.04 ml/min.

### 3.2 여러 흡착제의 수중 중금속의 제거

여러 흡착제의 양 0.5 g을 column에 충전 시킨 후 초기 중금속의 농도를 0.25 mmol/l로 일정하게 유지시키면서 충전제를 통과하여 유출되는 용액의 잔존 중금속 농도 변화를 관찰하였다(Fig. 3). Column에 충전된 흡착제에 상응하는 용액이 1 Bed volume으로 하여 BVs당 유출되는 중금속 농도를 측정하였다. 중금속 제거공정을 연속적 제거시 지나치게 긴 Bed volumes은 운영하는 데 비효율적인 측면이 있으므로 2,000 BVs지점까지 측정하였다. Crab shell(Fig. 3(A))인 경우는 1,000 BVs까지 99 % 이상의 제거효율을 나타내었다. 양이온 교환수지(Fig. 3(B))의 경우에는 중금속이 유입되기 시작하여 2,000 BVs까지 계속적으로 80 %의 제거효율을 보이고는 있지만 초기부터 중금속의 일정부분이 완전히 제거되지 않고 일정량이 유출되고 있는 것을 알 수 있었다. Crab shell은 초기 BVs에서는 99 %의 제거효율을 보이다가 시간이 지남에 따라 그 제거능이 떨어지면서 점차 유출되는 중금속 농도가 증가하지만 양이온 교환수지는 초기부터 어느 정도의 중금속이 유출되는 것을 알 수 있었다.

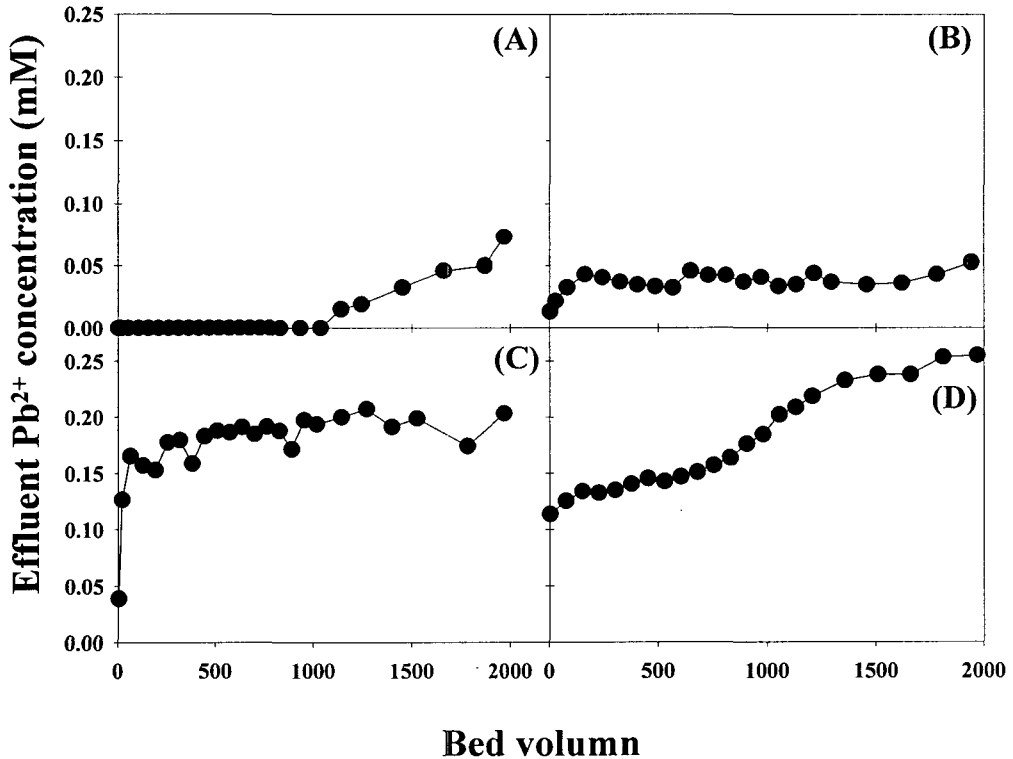


Fig. 3. Typical bed volume course of effluent concentration : (A) crab shell, (B) CER, (C) GAC, (D) zeolite. Initial metal concentration and temperature were 0.25 mol/l and 25 °C. Influent pH and flow rate were 5.0 and 2.1 ~ 2.4 ml/min.

입상 활성탄(Fig. 3(C))을 이용한 연속적 실험 결과에서는 초기 BVs부터 85 %가 제거되지 않은 상태로 유출되었다. Crab shell와 양이온 교환수지보다는 월등히 낮은 중금속 제거효율을 나타내었다.

Zeolite(Fig. 3(D))의 경우는 2000 BVs에서 더 이상의 제거가 일어나지 않고 있다. 초기부터 0.12 mmol/l로 유출되기 시작하여 유출수의 중금속 농도가 일정하게 증가하면서 2,000 BVs에서는 유입수 농도인 0.25 mmol/l가 유출되면서 제거가 거의 일어나지 않고 있는 것을 알 수 있다.

연속식 중금속 제거능력을 비교해보기 위해서 각 흡착제의 1,000 BVs 일 때 단위 질량당 제거된 중금속 양과의 관계를 살펴보았다(Table. 1). 중금속 제거에 있어서 각 흡착제의 제거량을 보면 Crab shell은 0.61 mmol로 다른 흡착제보다 높은 제거능을 보였다. 양이온 교환수지는 0.35 mmol, GAC는 crab shell에 의해 제거되는 양의 28 % 밖에 제거되지 못한다.

Table. 1. Comparison of the removed metal ions amount between crab shell and chemical sorbents.

	Crab shell	CER	GAC	Zeolite
<b>Pb<sup>2+</sup> removed amount mmol/ Crab shell g (1000 Bvs)</b>	0.61	0.35	0.17	0.16
<b>Pb<sup>2+</sup> removed amount mmol/ Crab shell g (2000 Bvs)</b>	1.07	0.65	0.30	0.18

양이온교환수지는 GAC나 zeolite보다 높은 제거효율을 보이지만 초기 Bed volume 부터 완전한 제거가 이루어지지 않고 일정한 농도의 중금속이 유출되는 것을 알 수 있었다. 그 반면에 crab shell은 1000 BVs까지 99 %의 제거효율을 보이고 있을 뿐만 아니라 다른 흡착제(CER, GAC, Zeolite)보다 그 제거량을 높은 것을 알 수 있었다.

초기 중금속 제거 속도를 보면 crab shell > CER > zeolite > GAC 의 순서로 나타났다. 수중 중금속의 연속적 제거에 있어서 흡착제 g당 중금속 제거량이 가장 많고 초기 속도에서도 가장 빠른 crab shell이 연속적 중금속제거를 위한 생물흡착재료로 적합한 것으로 판단되었다. 폐수처리의 일반적으로 화학적 처리가 이루어지고 있다. 하지만 화학적처리로 70~ 80 %의 중금속 제거가 이루어지고 있지 않는 실정이다. 화학적 처리 후 잔존하는 저농도의 중금속은 다른 유기물제거 공정을 거치면서 회석되면서 방류수 기준에만 맞추어 배출되고 있다. 화학적 처리 후 저농도의 중금속 제거를 위해 crab shell 충전 칼럼을 도입함으로써 중금속을 99 % 이상제거 가능 할 것으로 판단된다.

### 3.3 Crab shell 충전 칼럼의 연속적인 재사용 가능성

Crab shell의 재사용 가능성을 알아보기 위하여 Crab shell을 이용한 중금속 제거공정에서 연속적인 중금속제거와 탈착과정을 3회 정도 수행하였다(Fig. 4). 중금속의 연속적 제거시 유출되는 중금속의 농도가 유입되는 중금속의 농도의 90 %이상으로 유지될 때 중금속 제거실험을 종결하고 1 N-HNO<sub>3</sub>을 20 BVs정도 유입시킨 탈착공정을 수행하였다. 그 후 pH를 조절하기 위하여 0.1 N-NaOH를 20 BVs을 유입시킨 후 Pb<sup>2+</sup>의 농도를 첫 번째 연속실험과 마찬가지로 0.1 mmol/l로 유지하면서 BVs에 따른 유출되는 Pb<sup>2+</sup> 농도를 측정하였다(Fig. 3). 1회에 Pb<sup>2+</sup> 제거 실험에서는 2,000 BVs까지 99 %의 제거효율을 보이다가 점차 Pb<sup>2+</sup>의 제거효율이 떨어지면서 8,000 BVs에서 유입 Pb<sup>2+</sup> 농도가 0.1 mmol/l로 유출되었다. 2회 실험의 경우, BVs에 따른 Pb<sup>2+</sup> 농도는 초기 BVs부터 어느 정도의 Pb<sup>2+</sup>가 유출되면서 2,000 BVs에서 유입농도인 0.1 mmol/l가 유출되었다. 3회 실험에서도 BVs에 따른 Pb<sup>2+</sup> 농도를 측정한 결과를 보면 1 BVs부터 0.01 mmol/l의 농도로 유출되면서 150 BVs에서는 유입 농도인 0.1 mmol/l로 유출되면서 반응이 종결되었다.

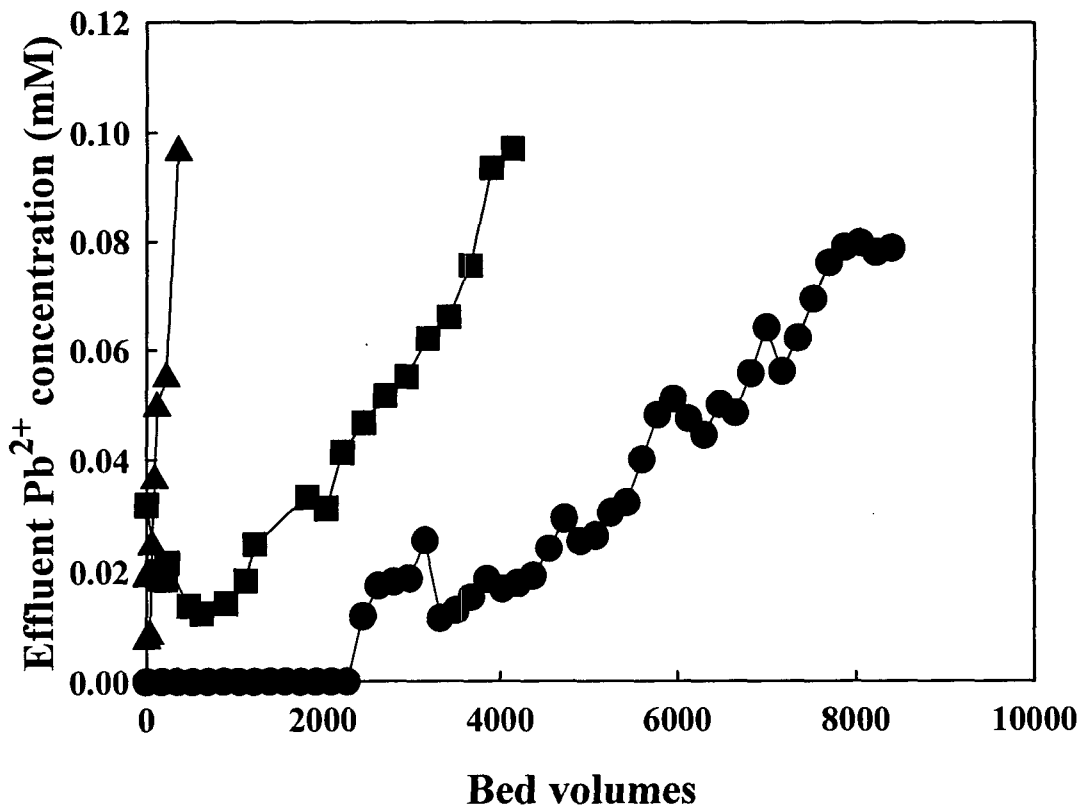


Fig. 4. Typical bed volume courses of effluent Pb<sup>2+</sup> concentration : (●) run 1, (■) run 2, (▲) run 3. Initial Pb<sup>2+</sup> concentration and temperature were 0.1 mmol/l and 25°C. Influent pH and flow rate were 5.0 and 2.48 ml/min.

전체 제거된  $Pb^{2+}$  량을 비교해 보면 1회에서  $Pb^{2+}$  제거된 량은 0.71 mmol/g 제거되었고 2회에서는 0.27 mmol/g, 3회에서는 0.02 mmol/g로 급격하게 crab shell의 제거능력이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이는  $Pb^{2+}$  제거에 가장 많은 영향을 주는  $CaCO_3$ 가 산에 의해 crab shell 외부로 대부분 유출되며, crab shell 내부와 표면에 중금속이 흡착될 수 있는 공간이 소실되어 중금속 제거능이 떨어진 것으로 판단된다. 그러나 이에 대해서는 명확하게 규명하기 위해서는 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다. Crab shell 충전 칼럼을 이용한 수중 중금속의 연속적인 제거 실험에서 재사용이 불가능한 것으로 판단되나, 그러나 Fig. 2에서 보는 바와 같이 다른 흡착제들에 비해 월등히 높은 제거효율이 보이므로 수중 중금속의 연속적 제거 흡착제로 적합한 것으로 판단되어진다.

#### 4. 요약

Crab shell 충전 칼럼을 이용한 수중 중금속의 연속적 제거에 있어서 다른 흡착제(CER, GAC, Zeolite)와 비교 실험을 통하여 crab shell의 중금속 제거능을 알아보았다.

수중  $Pb^{2+}$ 의 column을 이용한 연속적 제거에 있어서 미세침전부분이 외부로 배출됨으로 칼럼 외부에 여과시스템의 도입함으로써 중금속 제거능을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

중금속의 연속적 제거에 있어서 CER의 1,000 BVs까지의 전체 제거량은 0.35 mmol/g, GAC는 0.17mmol/g, zeolite는 0.16 mmol/g으로 나타났고 crab shell에 의한 중금속 제거량은 0.61 mmol/g으로 다른 흡착제보다 높은 제거효율을 보였다. 수중 중금속의 연속적 제거에 있어서 여러 흡착제의 제거 순서는 crab shell > CER > GAC > zeolite 로 나타났다. Crab shell의 경우는 파과점이 2,000 BVs에서 나타나므로 일반적인 폐수처리의 화학적 처리 후 잔존하는 저농도의 중금속을 제거를 위해 crab shell 충전 칼럼이 유용 할 것으로 판단된다.

Crab shell의 재사용 가능성을 알아보기 위하여 crab shell을 이용한 중금속 제거공정에서 연속적인 중금속제거와 탈착과정을 통하여 보았을 때 1회에서  $Pb^{2+}$  제거된 량은 0.71 mmol/g 제거되었고 2회에서는 0.27 mmol/g, 3회에서는 0.02 mmol/g으로 급격하게 crab shell의 제거능이 떨어지는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 crab shell이 재사용이 불가능 할 것으로 판단되나 다른 흡착제보다 월등한 제거효율을 보이므로 수중 중금속의 연속적 제거 흡착제 적합할 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

- Matheickal, J.T. and Yu., Q, 1996, Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae *Echlonia radiata*, *Water Science and Technology*, 34(9), 1-7.
- Mattuschka, B. and G. Straube, 1995, Biosorption of metals by a waste biomass, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 58, 57-63(1993).
- Sag, Y., Ozer, D., and Kutsal, T., A comparative study of the biosorption of lead(II) ions to *Z. ramigera* and *R. arrhizus*, *Process Biochemistry*, 30(2), 169-174.

- Volesky, B., 1990, Biosorption and biosorbents, In Biosorption of Heavy metals (ed. Volesky, B.), CRC Press, 3-5.
- 김문평, 한중대, 1997, 굴껍질을 복토재로 활용하기 위한 중금속과 유기물의 흡착능에 관한 연구, 대한환경공학회지, 19(1), 97~110.
- 안희경, 박병윤, 김동석, 2000, 게 껍질을 이용한 수중의 중금속 제거, 한국환경과학회지, 9(5), 409-414.
- 이무열, 강현아, 양지원, 2000, 게껍질 충전 칼럼에 의한 납의 제거 특성, 대한환경공학회지, 22(10), 1747-1756.
- 이무열, 1994, 게껍질을 이용한 납의 생물 흡착 제거, KAIST 석사학위논문.