

폐 생물자원을 이용한 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} 의 제거에 관한 연구

김 희열, 송 주영, 김 중화
창원대학교 화공시스템공학과

A Study on the Removal of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} by Using Waste Bio Resources

Hee Yeol kim, Ju Yeong Song, Jong Hwa kim
Department of Chemical Engineering, Changwon National University

요약

수용액으로부터 중금속의 제거에 소나무수피, 배추, 게 껍질을 이용하였다. 흡착과 이온교환에 의한 중금속의 제거를 조사하기 위해서 시간, 초기농도변화, 흡착제량 변화에 따른 흡착효율을 조사하고 각각의 실험마다 pH 변화를 측정하였다. 그 결과 배추가 가장 우수한 흡착력을 보였고, 그 다음으로 게 껍질이 우수한 흡착력을 보였다. 특이할 만 한 사항은 배추와 소나무수피의 흡착 실험시 pH는 감소하나 게 껍질의 경우에는 pH가 오히려 증가하는 경향을 보였다.

주제어: 생흡착, 배추, 대게, 소나무, 중금속

Abstract

Pine bark, chinese cabbage, crap shell which are used for removing metal ions from aqueous solutions. The removal of metal ions from aqueous solution by adsorption and ion exchange on bio residues was studied. Biosorption of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} were compared. Adsorption ability different for the factors[adsorption time, adsorbent weight, initial concentration]and all experiments pH variation were investigated. It was shown that chinese cabbage has higher metal removal ability than other materials . The pH variation of metal solution were investigated according to the influences of the initial concentration and weight adsorbents.

key word: biosorption, chinese cabbage, crap shell, heavy metal.

1. 서론

중금속에 의한 수자원의 오염은 수생 생물뿐만 아니라 인체에도 심각한 문제를 야기한다. 산업폐수뿐만 아니라 폐 광산에서 다량의 중금속이 함유되어 있어 이를 적절히

처리해야 한다. 한편 미량으로 함유되어 있는 중금속폐수라 하더라도 생물체내에 유입되면 유출되지 않고 축적되어 중독성 피해를 유발한다. 이로 인해서 각국에서는 정부 차원에서 배출수를 규제하고 있으며 적정치 이하를 방류하도록 하고 있다. 지금까지의

처리방법에는 이온교환법, 부유법, 침전법 등이 있다. 이온교환법의 경우에는 이온교환수지를 이용하여 수중의 이온을 선택적으로 제거하는 방법으로서 고도처리가 가능하지만 비용적인 측면에서 부담이 따르게 된다. 따라서 다량으로 발생되어지는 폐 광산의 유출 수나 하천으로 유입된 폐수의 경우에는 화학적인 침전 법을 이용하고 있지만 이 방법은 2차적인 오염물질을 발생한다는 측면에서 문제가 되고 있다[1].

이처럼 다량으로 발생되어지는 중금속폐수의 경우에는 저렴하면서도 효과적인 처리제가 필요하다. 10여 년 전부터 저렴한 중금속흡착제로서 다양한 물질을 이용하려는 시도가 되어 왔다. 그 중에서 가장 각광을 받고 있는 것이 셀룰로오스와 알긴산, 키토산 등을 함유한 생물자원을 이용하는 것이다. 앞서 지적한대로 생물의 경우에는 2가이상의 양이온 중에서 중금속에 대한 선택적인 흡착(축적)이 뛰어나다. 셀룰로오스를 함유한 생물로는 녹색식물이 대표적이고, 알긴산의 경우에는 해조류, 키토산의 경우에는 갑각류의 골격구조를 형성하는 물질로서 물 다음으로 많이 함유되고 있다.[1,2]

셀룰로오스를 다량으로 함유한 식물은 농산물, 목재, 초본류 등 주변에서 쉽게 구할 수 있으며, 이들을 이용한 금속흡착실험을 한 결과 우수한 흡착력이 있음을 확인 하였다. 최근에는 이들 물질을 화학적으로 개질 시켜서 중금속에 대한 이온교환체로서의 기능을 부여한 흡착제가 개발 중이다. 알긴산의 경우에는 해조류에 다량으로 함유되고 있고 이를 이용한 비드를 이용하여 중금속 흡착 실험을 한 결과 뛰어난 흡착력이 있는 것으로 보고되고 있다. 키토산의 경우에는 갑각류에 다량으로 함유되어 있는 물질로서 먼저 키토산을 얻고 키토산을 탈 아세틸화하여 키토산을 얻어 흡착실험을 한 결과 선택적인 이온교환이 이루어진다고 한다[3,4]

본 연구에서는 보다 저렴하면서 우수한 중금속흡착제로서 폐 생물자원을 이용해 흡

착효율과 특성을 조사하였다. 흡착재료로는 셀룰로오스를 함유한 배추, 소나무수피와 키토산을 함유한 대게껍질을 이용하였다.

2. 이론

Freundlich와 Langmuir 등온흡착모델은 흡착제의 중금속흡착에 대한 평형도달 후의 중금속의 농도의 효과를 나타낼 수 있다.

Freundlich의 등온흡착모델은 다음과 같다

$$q = KC_e^{1/n} \text{ 이다.}$$

q는 평형농도에서의 흡착제의 단위무게당 피흡착제의 량을 나타낸다. K는 흡착용량을 n은 흡착강도를 나타낸다. C_e 는 평형에서의 피흡착제의 농도를 나타낸다.

Langmuir 등온흡착모델은 다음과 같다.

$$q = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \text{ 이다.}$$

q_{\max} 는 피흡착제의 최대 흡착량을 b는 Langmuir 상수이다.

3. 실험

3-1. 시약 및 장치

흡착재료로서 간벌소나무, 배추, 대게 등의 폐기물을 사용하였다. 이들 재료를 분쇄기로 분쇄한 후 $300\mu\text{m}$ 의 체로 쳐서 그 이하의 것을 중류수로 세척 한 후 아세톤으로 다시 세척하고 80°C 의 건조기에서 12시간 건조하였다. 피흡착제인 중금속에 사용된 시약으로는 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, YAKUR PURE CHEMICALS CO. LTD. JAPAN, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ SIGMA CHEMICAL CO. CuSO_4 KANTO CHEMICAL CO. INC. JAPAN를 사용하였고, 표준용액으로는 각각의 금속 1000PPM 표준용액 KANTO CHEMICAL CO. INC. JAPAN를 사용하였으며, 농도측정은 AAS-6701F SHIMAZDAZU JAPAN를 이용하여 측정하였고, pH는 713pH-meter Ω -METROHM. SWISS로

측정하였다.

3-2. 실험

흡착제의 량에 따른 중금속제거 효과를 조사하기 위해서 흡착제를 0.5g, 1.0g, 1.5g, 2.0g, 2.5g 정량한 후 증류수에서 12시간 불려서 조제 중금속용액 100mg/L, 100mL에 투입하여 30°C의 항온기에 넣고 1시간 교반시킨 후 잔류농도를 AAS를 이용하여 측정하고 pH 변화를 측정하였다.

초기 중금속농도변화에 따른 중금속제거 효과를 알아보기 위해서 흡착제 1.0g을 중금속용액 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100mg/L, 100mL에 투입하여 상기와같은 방법으로 잔류농도와 pH 변화를 측정하였다.

흡착시간에 따른 중금속제거 효과를 측정하기 위하여 흡착제 1.0g을 중금속용액 100ppm, 100mL에 투입하고 5분단위로 용액을 채취하여 상기와 같은 방법으로 실험하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 흡착제의 량에 따른 중금속제거 효과
 각 흡착제의 량을 0.5g~2.5g 씩을 100ppm, 100mL 수용액에 투입하여 1시간 동안 흡착실험을 한 결과 fig.1.에 나타내었다.

배추는 구리, 납, 니켈에 우수한 흡착력을 보였으며, 대게껍질의 경우에는 납에 대해서 우수한 흡착력을 보였다. 니켈은 전반적으로 흡착이 이루어지지 않았다.

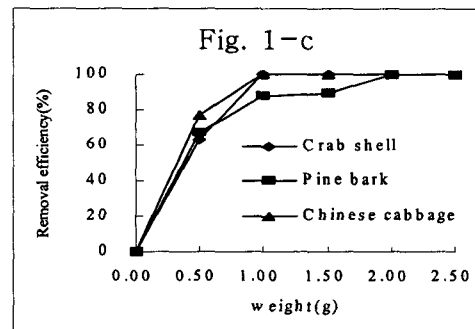
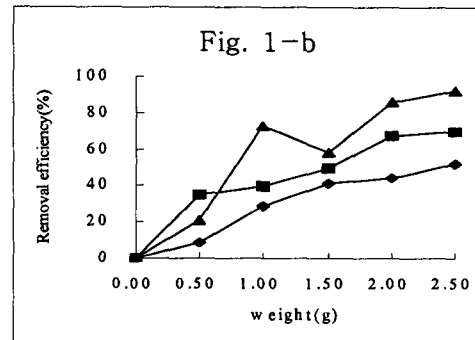
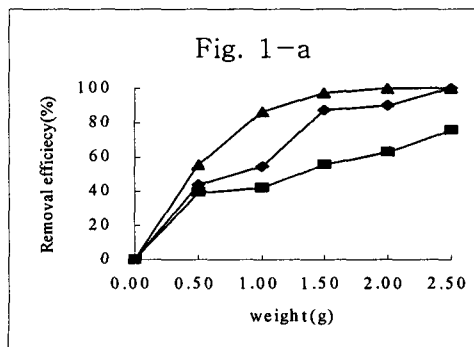
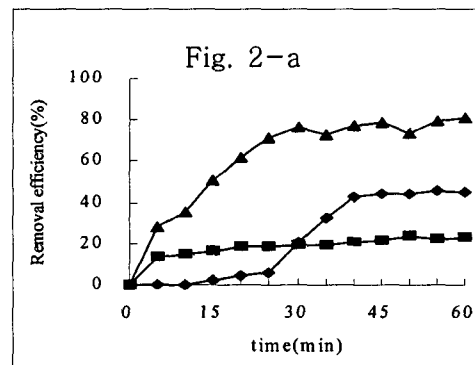


Fig.1. The efficiency of the heavy metal adsorption with weight of the bio-adsorbents : a) Cu²⁺, b) Ni²⁺, c) Pb²⁺

4-2. 흡착시간에 따른 중금속제거 효과
 흡착제 1g을 100ppm, 100mL 수용액에 투입하여 시간에 따른 농도변화를 조사한 결과를 fig.2.에 나타내었다.



여기서 소나무수피는 20%이하의 낮은 흡착특성을 보였고 평형 도달 시간도 약 15분이었다. 배추는 우수한 흡착력을 보였으며 30~45분사이에 약 80%이상의 흡착력을

보였다.

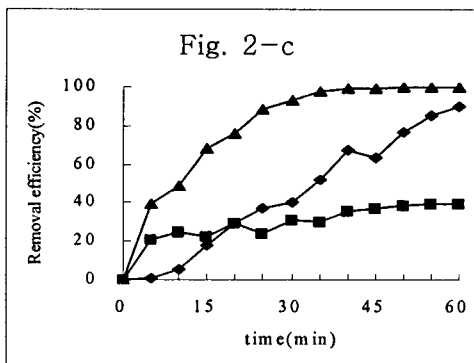
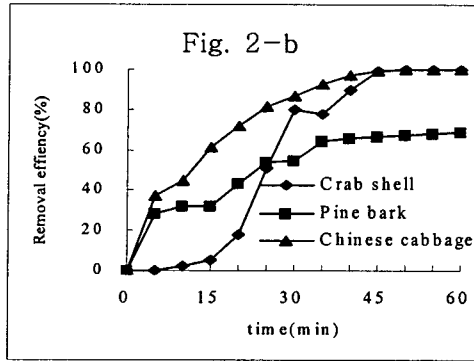


Fig.2. The efficiency of heavy metal adsorption with adsorption time : a) Cu²⁺, b) Ni²⁺, c) Pb²⁺

4-3. 중금속의 농도에 따른 흡착효과
 배추의 경우에는 30~40ppm의 초기농도에서 80%이상의 흡착효율을 보였고, 대게껍질의 경우에는 20~30ppm의 초기농도에서 40~70%의 흡착효율을 보였다. 소나무수피의 경우에는 40~69ppm의 초기농도에서 20~50%의 흡착효율을 보였다.

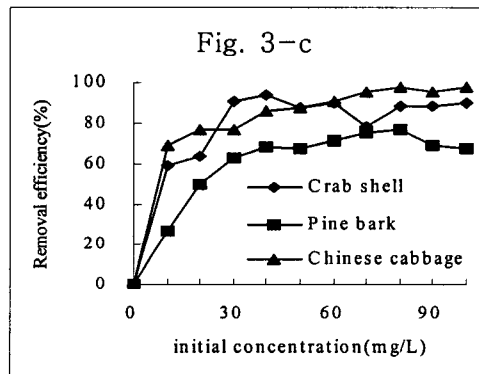
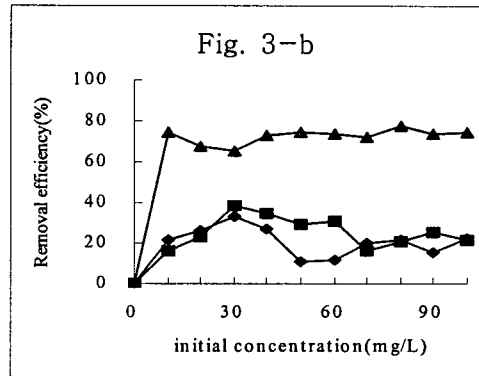
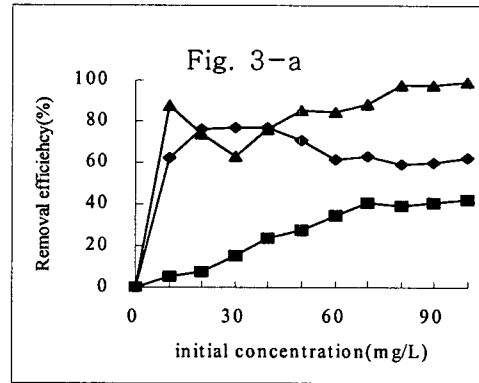


Fig.3. the efficiency of adsorption with initial concentration of heavy metal : a) Cu²⁺, b) Ni²⁺, c) Pb²⁺

4-4. 흡착시간에 따른 pH의 변화

배추와 소나무 수피의 경우에는 흡착시간이 증가할수록 pH는 감소하는 경향을 보였으나, 대게껍질의 경우에는 오히려 증가하는 경향을 보였다. 배추와 소나무수피의 경우에는 중금속을 흡착력이 음이온의 흡착력보다 강해서 수소이온의 농도가 증가한 것으로 여겨진다.

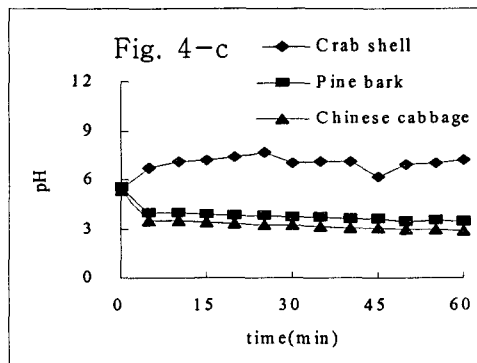
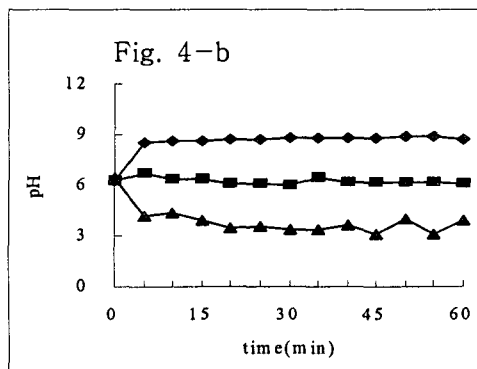
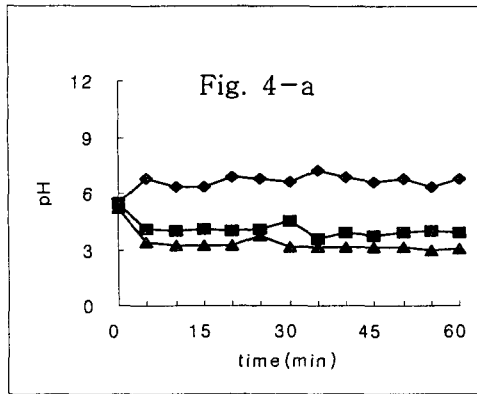


Fig.4. the pH variation with adsorption time : a) Cu²⁺, b) Ni²⁺, c) Pb²⁺

대게껍질의 경우에는 중금속보다 음이온에 대한 흡착력이 더 높아 음이온을 흡착하고 수산기를 내놓아 pH가 증가한 것으로 고려되어진다.

5. 결론

이상의 결과로부터 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1. 구리에 대해서는 배추와 대게껍질이 우수한 흡착력을 보였다.
2. 니켈에 대해서는 배추를 제외하고 모두 60%이하의 흡착력을 보였다.
3. 납에 대해서는 배추와 대게가 우수한 흡착력을 보였다.
4. 배추와 소나무수피는 중금속을 흡착할 때 pH가 내려갔으나 대게의 경우에는 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이는 배추와 소나무수피는 중금속에 대한 이온교환의 가능성이 있으나 대게의 경우에는 중금속과 동시에 음이온을 흡착하는 것으로 고려되어진다.

6. 참고문헌

1. 승정자 : “극미량 원소의 영양” , 민음사, 317~334(1984)
2. 김미지 : “한국산 녹차, 우롱차 및 홍차 음료의 카드뮴 및 납 제거효과” , 한국식품과학회지, 25-6, 740(1994)
3. 김주영 : “식품(과일 및 한약제) 폐기물에 의한 물중의 카드뮴, 납 제거효과” , 한국식품영양학회지 12-6, 602-607(1999)
4. Gregorio Crini : “Recent developments in polysaccharide based materials used as adsorbents in wastewater treatment” ; progress in polymer science 30, 38-70(2005)