

고정화제와 고정화된 해조류에 의한 납의 제거 특성

이학성·서정호*†·서근학**

울산대학교 화학공학부

*울산과학기술대학 환경공업화학과

**부경대학교 화학공학과

Removal Characteristics of Lead by Immobilizing Agents and Immobilized Seaweed

Hak Sung Lee, Jung Ho Suh*† and Kuen Hack Suh**

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

*Department of Environ & Industrial Chemistry, Ulsan College, Ulsan 680-749, Korea

**Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

(Received 12 February 2001 ; Accepted 27 February 2001)

ABSTRACT

In this study, the characteristics of lead removal by PVA and alginate bead which used widely as immobilizing agents were investigated, and the difference of removal amounts between pure PVA/alginate bead and *Sargassum thunbergii* immobilized bead was studied. All PVA beads, pure and *S. thunbergii* immobilized, reached an equilibrium state in about 1 hour, and *S. thunbergii* immobilized bead adsorbed more lead than pure one. But in the case of alginate beads, they needed much time, about 5 hours, to reach an equilibrium state, and adsorbed lead four times higher than PVA beads. Therefore, it was considered that alginate beads had more mass transfer resistance and function groups which adsorb lead such as hydroxyl, carboxyl and etc. than PVA bead. To examine the continuous usage of alginate beads, the process of adsorption/desorption of lead was conducted repeatedly. As the process proceeded, the amounts of lead adsorption decrease, so it was indicated that the non-desorbed lead from alginate bead at first adsorption/desorption process remained constantly.

Keywords : Biosorption, *Sargassum thunbergii*, Alginate, PVA, Lead

I. 서 론

생물학적 흡착(biosorption)을 이용하여 상수, 지하수 및 폐수 중에 함유되어 있는 중금속을 제거하거나 회귀금속을 회수하는 방법에 대한 연구가 현재 활발히 진행되어 이론적인 체계가 어느 정도 확립되어 가고 있으며, 기술개발의 잠재력이 높아 향후 폐수 속의 중금속을 제거할 수 있는 유망한 방법으로 기대되고 있다.¹⁾

생물학적 흡착기술은 미생물 및 미생물의 분비물, 식물의 잎 및 줄기 등과 같은 지구상에 존재하고 있는 여러 biomass를 이용하여 환경에 유해한 물질을 제거하거나 회수하는 것을 총칭하며, 선진국에서는 이미 관

련 기술이 개발되어 실제 공정에 시험 적용되고 있는 중이다.²⁾

최근에는 우리나라에서도 수중에 존재하는 중금속을 제거하기 위해 생물학적 흡착공정을 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일반적인 회분식 공정에서의 결과^{3,4)}를 바탕으로 실제 공정에 이용하기 위한 연속식 및 다성분계에서의 연구를 많이 진행시키고 있다.^{5,6)}

여러 가지의 중금속을 제거하는데 이용되고 있는 생물학적 흡착제로는 균류, 박테리아 및 조류 등이 있으며,⁷⁾ 이 중에서 조류에 의한 방법이 가장 경제적이고 효율적인 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 특히 갈색해조류는 중금속 흡착능력이 우수한 흡착제로 알려져 있으며,⁹⁾ *Undaria pinnatifida*¹⁰⁾나 *Ascophyllum nodosum*¹¹⁾에 의한 납의 흡착량은 흡착제 건조무게의 30% 이상까지 축적하는 것으로 보고되어 있다. *Fucus vesiculosus*, *Chondrus crispus*, *Laminaria japonica* 등의 갈조류도

†Corresponding author : Department of Environ & Industrial Chemistry, Ulsan College, Ulsan 680-749, Korea
Tel: 052-279-3177, Fax: 052-279-3173
E-mail: josuh@mail.ulsan-c.ac.kr

납, 카드뮴, 구리 등의 중금속 흡착성능이 우수한 것으로 보고되어 있다.¹²⁾

해조류가 중금속을 흡착하는 메카니즘은 주로 흡착제에 포함되어 있는 경금속(Ca, Mg, K 및 Na) 및 수소와 중금속과의 이온교환에 기인하며, 해조류가 분비하는 다당류 및 알긴산염의 구성성분인 카르복실기, sulfate기 및 이들의 유도체와 결합하는 것으로 알려져 있다.¹³⁾

해조류의 이러한 우수한 흡착성능에도 불구하고 현재 상업적으로는 잘 이용이 되지 않고 있는데, 그 이유로는 흡착제의 취급이 불편하고 장기운전안정성이 낮으며, 흡착과 탈착을 반복할 때 흡착제의 유실 등이 발생한다는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 고정화를 할 경우, 고정화물질에 의한 물질전달 저항의 증가로 흡착성능의 저하가 발생할 것으로 예상된다. 하지만 중금속의 제거를 위한 연속장치 개발을 위해서는 안정적인 흡착제의 개발이 필수적이라 판단된다.

따라서 본 연구에서는, 일반적으로 biomass 고정화제로 널리 쓰이는 PVA(poly vinyl alcohol)와 alginate가 다공성 구조로 되어있고 납을 흡착할 수 있는 작용기들이 많이 분포되어 있는 점에 착안하여 PVA와 alginate bead를 각각 제조하여 납의 흡착 특성을 살펴보고, 우리나라 전역에 폭넓게 자생하고 있으며 중금속의 제거능이 우수하다고 알려진¹⁴⁾ 모자반종인 *Sargassum thunbergii*를 PVA 및 alginate에 약간씩 첨가하여 고정화시킨 후 순수 PVA, alginate bead와의 납 흡착성능을 비교하였다.

II. 재료 및 방법

1. 순수 고정화 bead 제조

본 실험에서는 고정화제로 PVA와 alginate를 사용하였으며 bead의 형태로 제조하여 실험에 이용하였다. PVA bead는 탈이온수에 PVA(Kurare Ltd. PVA-HC)를 15%(W/V) 녹인 용액을 일정한 유속으로 직경 1.5 mm의 needle을 통해 포화된 boric acid 용액에 방울지어 떨어뜨린 후 bead가 서로 엉겨붙지 않도록 자석교반기를 이용하여 천천히 교반시켜 12시간 동안 bead를 완전히 경화시켜 제조하였다. Alginate bead는 탈이온수에 sodium alginate(Wako pure chemical industries Ltd.)를 2%(W/V) 녹인 용액을 일정한 유속으로 직경 1 mm의 needle을 통해 1%(W/V) CaCl₂ 용액에 방울지어 떨어뜨렸다. 이때 bead의 내부까지 완전히 경화시키기 위해서 12시간 정도 1% CaCl₂ 용액에서 자석교반기를 이용하여 천천히 교반시켰으며 완전히 경화시킨

후 실험에 사용하였다.

2. *Sargassum thunbergii* 고정화 bead 제조

순수 고정화 bead의 제조방법과 동일하게 제조하였으나 PVA bead의 경우, boric acid에 투입하기 전에 PVA 용액에 *S. thunbergii*를 첨가하여 1%, 2% *S. thunbergii* PVA bead를 제조하였으며, alginate bead를 제조할 때에도 PVA bead에서와 마찬가지로 *S. thunbergii*를 투입하여 제조된 bead 내 *S. thunbergii*의 농도가 1%, 2% 및 4%가 되도록 조절하여 제조하였다. 4% 이상의 alginate bead는 점도가 너무 높게 제조되어 실험에 사용하기 곤란하였다. 제조된 bead의 직경은 PVA가 6 mm, alginate가 3 mm였다.

3. 흡착 실험

PVA 흡착: 250 ml 삼각플라스크에 Pb 농도가 1000 mg/l인 용액 100 ml를 넣고, 순수 PVA bead와 *S. thunbergii*가 1%, 2% 포함된 PVC bead를 각각 1.5 g씩 넣고 흡착실험을 수행하였다. 흡착 실험을 수행하는 동안 온도는 30°C, 교반속도는 140 rpm으로 유지하였다.

흡착이 평형에 도달하는 시간을 알아보기 위하여 흡착시간이 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 5시간일 때 시료를 채취하여 흡착량을 측정하였으며, 순수 PVA bead와 *S. thunbergii*가 고정화된 bead의 납 흡착량을 비교하였다.

Alginate 흡착: PVC bead 흡착과 동일한 조건으로 흡착실험을 수행하였으며, 투입된 alginate bead의 양은 0.2 g이었다.

두 흡착제의 재사용 여부를 조사하기 위하여 PVA 및 alginate bead 모두 흡착과 탈착을 3회 연속 반복하였으며, 이때 흡착시간은 3시간, 탈착시간은 30분으로 수행하였다. 이때 탈착시약은 탈착성능이 우수하다고 판명된¹⁴⁾ 0.1M HCl을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. PVA bead 흡착

순수 PVA bead와 *S. thunbergii*를 고정화시킨 PVA bead를 이용하여 납의 흡착실험을 수행한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 두 경우 모두 1시간 이내에 흡착평형에 도달하는 것을 알 수 있었으며 순수 PVA bead에 비해 *S. thunbergii*가 고정화된 bead가 납을 훨씬 많이 흡착하는 것을 알 수 있었다. 흡착평형에 도달하는 시간이 많이 소요되지 않은 이유는 PVA bead의 물질전달 저항이 크지 않다는 것을 의미하며, 이것은 PVA 용액이 boric acid에 투입되면서 발생하는 고분자의 고형

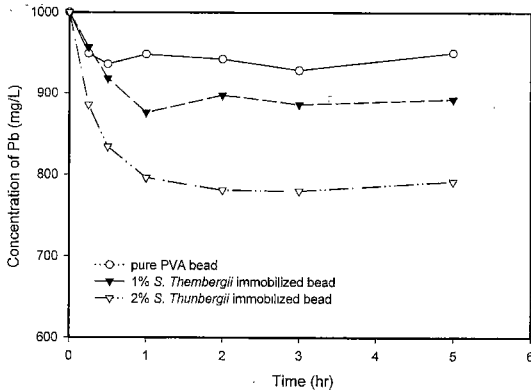


Fig. 1. Removal of lead by pure PVA bead and *S. thunbergii* immobilized PVA bead.

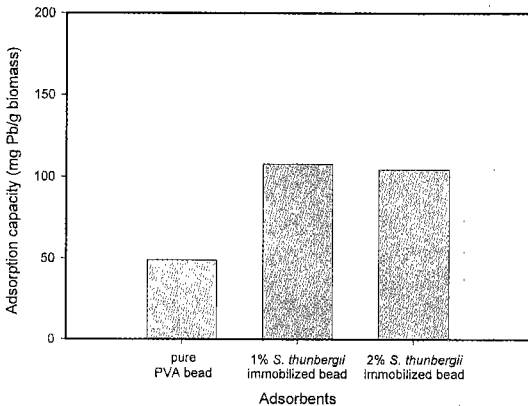


Fig. 2. Adsorption capacity of lead by various adsorbents.

화 network 구조가 예상했던 것보다는 조밀하지 않다는 것을 의미한다. 본 실험에서 사용한 PVA 용액의 농도는 15%였으며, 만약 15% 보다 더 농도가 높은 PVA 용액을 사용하면 bead 형성시 조밀한 network가 형성되어 물질전달 저항이 많이 발생될 것으로 예상된다. 따라서 PVA 농도의 변화에 따른 물질전달저항의 변화에 대해서도 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단되지만, 본 연구에서는 순수 PVA bead와 *S. thunbergii*가 고정화된 bead와의 비교가 주 목적이므로 이 부분의 고찰은 하지 않았다. 또한 *S. thunbergii*가 고정화된 bead가 납을 훨씬 많이 흡착한다는 것은 순수 PVA bead에 존재하는 -OH기가 납 흡착에는 큰 영향을 미치지 못한다는 것을 의미한다. PVA bead 내 존재하는 *S. thunbergii* 농도에 따른 변화는 Fig. 1에 나타낸 것처럼 *S. thunbergii*의 농도가 높을수록 납 흡착량은 증가하였다. 따라서 납의 흡착량을 높이기 위해

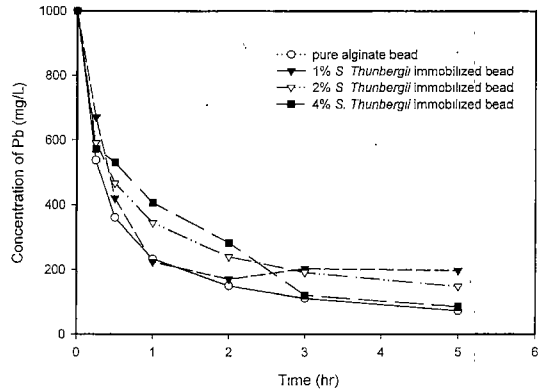


Fig. 3. Removal of lead by pure alginate bead and *S. thunbergii* immobilized alginate bead.

서는 PVA bead 제조시 *S. thunbergii*의 양을 증가시키는 것이 관건으로 판단된다. 그러나 Fig. 2의 결과를 고찰하면, 순수 PVA bead에 비해서는 *S. thunbergii*가 고정화된 bead가 납을 많이 흡착하지만, 단위 *S. thunbergii*당 흡착되는 납의 양은 거의 비슷한 것을 알 수 있다. 이것은 *S. thunbergii* 내 존재하는 납 흡착 작용기는 일정하며, 본 실험의 조건에서는 용액 내 존재하는 납의 양이 충분히 많아서 bead 내의 *S. thunbergii*에 존재하는 납 흡착 작용기에 완전히 납이 흡착되었다는 것을 의미한다. 만약 흡착 용액 내 납의 양이 충분하지 않았다면 *S. thunbergii*의 양이 증가할수록 단위 *S. thunbergii* 당 흡착된 납의 양은 감소했을 것으로 예상된다.

2. Alginate bead 흡착

순수 alginate bead와 *S. thunbergii*를 고정화시킨 alginate bead를 이용하여 납의 흡착실험을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PVA bead의 경우와는 달리 흡착평형에 도달하는 시간이 약 5시간 정도 소요되었다. 이것은 alginate bead의 경우 PVA bead와는 달리 물질전달저항이 많이 작용한다는 것을 의미하며 고분자의 network 구조가 훨씬 조밀한 것으로 판단된다. 외견상으로 비교하더라도 PVA bead의 경우에는 표면의 pore가 육안으로 확인이 될 정도이나 alginate bead는 전혀 pore를 확인할 수 없었다. 순수 alginate bead와 *S. thunbergii*를 고정화한 bead의 납 흡착량을 비교하면 둘 다의 경우에 PVA의 경우보다 약 4배 정도 더 흡착 성능이 우수한 것을 알 수 있었다. 특히 순수 alginate bead의 경우 *S. thunbergii*를 고정화한 경우보다 오히려 납을 더 많이 흡착하는 것을 볼 수 있는데, 이것은

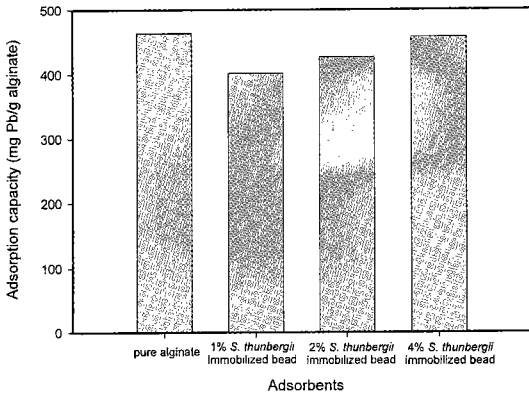


Fig. 4. Adsorption capacity of Pb by various adsorbents.

alginate가 polysaccharide의 한 종류로서 그 자체로 납을 흡착할 수 있는 작용기들을 많이 가지고 있기 때문에 판단된다. 일반적으로 biomass가 중금속을 많이 흡착하는 이유가 biomass가 함유하거나 분비하는 polysaccharide(일명 extracellular polymer)에 기인한다는 사실이 이를 증명한다.¹⁵⁾ Fig. 4에 단위 alginate 당 흡착되는 납의 양을 나타내었다. Fig. 4에서 보면, *S. thunbergii*를 고정화한 경우에 alginate 함량이 감소하면 (*S. thunbergii* 함량이 증가하면) 납의 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 PVA bead 실험에 서와는 반대로 alginate에 존재하는 납 흡착 작용기에 비해 용액 중에 존재하는 납의 양이 충분하지 못하다는 것을 의미한다.

납 흡착용량의 차이로만 흡착제를 선택한다면 PVA 보다 alginate bead를 선택하는 것이 낫겠지만 alginate bead의 경우 PVA bead에 비해 납 흡착시간이 약 5배 정도 오래 소요되므로 연속적인 공정에서는 납의 제거 속도가 문제가 될 수 있으므로 어느 흡착제가 우수하다고 판단하기는 곤란하다. 정확한 비교는 연속공정 실험 후에 판단해야 할 것으로 사료된다.

3. Alginate bead의 연속 흡·탈착

순수 alginate bead와 *S. thunbergii*가 고정화된 alginate bead의 연속사용 여부를 판단하기 위하여 탈착시약 0.1 M HCl을 사용하여 흡·탈착실험을 수행한 결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5에서 보면 흡·탈착을 반복할수록 alginate bead에 흡착되는 납의 양은 감소함을 알 수 있으나, 1회와 2회의 차이에 비해 2회와 3회의 차이가 줄어들 것으로 보아 흡·탈착을 반복하면 할수록 납의 흡착량은 일정한 양에 도달할 것으로 예상된다. 이것은 1회 탈착의 경우 80%의 탈착율만 보

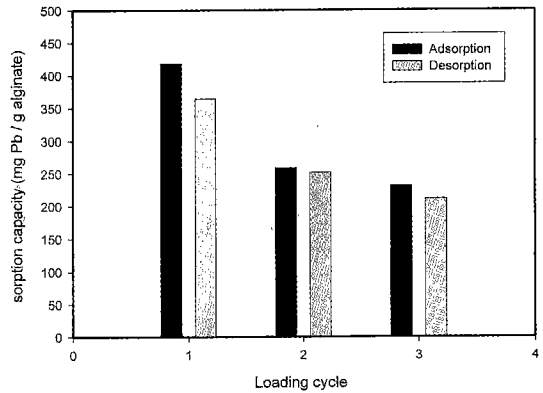


Fig. 5. Adsorption and desorption capacity of pure alginate bead.

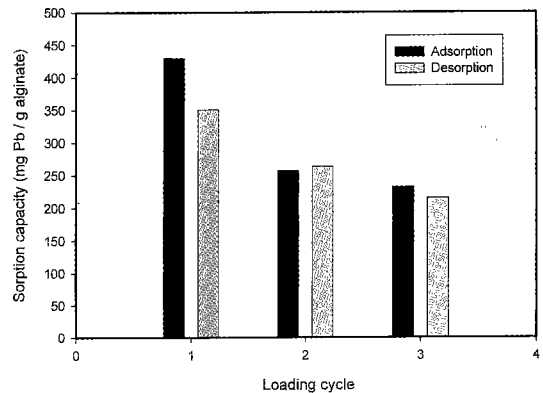


Fig. 6. Adsorption and desorption capacity of 1% *S. thunbergii* immobilized alginate bead.

인 반면 2회 이상의 탈착에서는 탈착율이 현저히 증가하는 현상과 동일한 원인에 의한 것으로 판단되는데, 1차 탈착때 탈착되지 않고 있는 납이 계속 alginate에 부착되어 있어 추가적인 납의 흡착을 방해하기 때문으로 사료된다.

Fig. 6에 나타난 *S. thunbergii*가 고정화된 alginate bead의 경우에서도 순수 alginate bead의 경우와 유사한 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 고정화시키지 않은 순수 해조류에서도 나타나는 일반적인 경향으로,¹⁶⁾ 흡착용량을 계속적으로 유지하려면 탈착효율이 우수한 탈착시약을 선택하는 것이 필수적임을 나타내준다.

IV. 결 론

본 연구에서는 고정화제로 널리 사용되고 있는 PVA 와 alginate bead를 각각 제조하여 납의 흡착 특성을

살펴보고, *Sargassum thunbergii*를 PVA 및 alginate에 약간씩 첨가하여 고정화시킨 후 순수 PVA, alginate bead와의 납 흡착성을 비교하였다.

순수 PVA bead와 *S. thunbergii*를 고정화시킨 PVA bead를 이용하여 납의 흡착실험을 수행한 결과, 두 경우 모두 1시간 이내에 흡착평형에 도달하는 것을 알 수 있었으며 순수 PVA bead에 비해 *S. thunbergii*가 고정화된 bead가 납을 훨씬 많이 흡착하는 것을 알 수 있었다. 그러나 순수 alginate bead와 *S. thunbergii*를 고정화시킨 alginate bead를 이용하여 납의 흡착실험을 수행한 결과, PVA bead의 경우와는 달리 흡착평형에 도달하는 시간이 훨씬 길게 소요되었으며, PVA의 경우보다 약 4배 정도 더 흡착성능이 우수한 것을 알 수 있다. 또한 순수 alginate bead의 경우 *S. thunbergii*를 고정화한 경우보다 오히려 납을 더 많이 흡착하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 alginate가 polysaccharide의 한 종류로 그 자체로 납을 흡착할 수 있는 작용기를 많이 가지고 있기 때문으로 판단된다. 연속사용 가능성을 판단하기 위해, 연속 흡·탈착실험을 수행하였을 때, 흡·탈착을 반복할수록 alginate bead에 흡착되는 납의 양은 감소함을 알 수 있었으며, 이것은 1차 탈착때 탈착되지 않고 있는 납이 계속 alginate에 부착되어 있어 추가적인 납의 흡착을 방해하기 때문으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 과학기술기초 과제 연구비에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) 서정호, 서명교, 유일중, 김석현, 박영식 : 수용액내 중금속 제거를 위한 미생물 흡착 공정(1). 한국환경위생학회지, **24**(4), 29-41, 1998.
- 2) EPA/600/S2-91/041: Recovery of metals from sludge and wastewaters. Sept., 1991.
- 3) 이학성 : *Sargassum* 바이오매스에 의한 구리 및 알루미늄의 흡착. 대한환경공학회지, **19**(3), 381-390, 1997.

- 4) JH Suh, JW Yun, DS Kim, SK Song : A comparative study on Pb²⁺ accumulation between *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans* by SEM and EDX analyses. *J. of Bioscience and Bioengineering*, **87**(1), 112-115, 1999.
- 5) HS Lee, JH Suh: Continuous biosorption of heavy metal ions by Ca-loaded *Laminaria japonica* in fixed bed column. *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(4), 477-479, 2000.
- 6) Figueira, M.M.F., Volesky, B., Ciminelli, V.S.T.: Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Wat. Res.*, **34**, 196-204, 2000.
- 7) Gadd, G. M.: Accumulation of metals by microorganisms and algae. *Biotechnology 6b: Special Microbial Processes*, (H. J. Rehm, ed.), pp.401-433; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 1988.
- 8) Volesky, B. and Z. R. Holan : Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*, **11**(3), 235-250, 1995.
- 9) Volesky, B.: Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. *FEMS Microbiology Reviews*, **14**, 291-302, 1994.
- 10) Kim, Y. H., Y. J. Yoo, and H. Y. Lee: Characteristics of lead adsorption by *Undaria pinnatifida*. *Biotechnol. Lett.*, **17**(3), 345-350, 1995.
- 11) Holan, Z. R. and B. Volesky: Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.*, **43**, 1001-1009, 1994.
- 12) Lee, H. S.: Biosorption of heavy metals by biomass of marine algae. *Proceedings of The 4th Japan-Korean Symposium on Separation Technology*, pp.459-462, Soc. of Process Eng. of Japan, Tokyo, 1996.
- 13) Fourest, E. and B. Volesky: Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*. *Environ. Sci. Technol.*, **30**(1), 277-282, 1996.
- 14) 서근학, 이학성, 서정호 : 해조류 *Sargassum thunbergii*를 이용한 중금속의 바이오 흡착제의 개발. 한국수산학회지, **33**(1), 60-65, 2000.
- 15) MJ Brown, JN Lester: Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge II. *Water Res.*, **16**, 1549-1560, 1982.
- 16) 서근학, 안갑환, 공인수 : 해조류 *Sargassum sagamianum*을 이용한 Pb 흡착 및 탈착. 한국수산학회지, **14**(5), 611-615, 1999.