



## Carboxylated alginic acid bead를 이용한 중금속 제거에 대한 염료폐수의 영향 연구

전충<sup>†</sup>

강릉원주대학교 환경응용화학공학과

(2009년 12월 2일 접수, 2009년 12월 29일 채택)

## Effect of Dye Wastewater on Heavy Metal Removal using Carboxylated Alginic Acid Bead

Jeon, Choong<sup>†</sup>

Department of Environmental & Applied Chemical Engineering, Gangneung-Wonju National University

### ABSTRACT

Effect of dye wastewater on heavy metal removal using carboxylated alginic acid bead was performed. When carboxylated alginic acid bead was used as support, effect of dye wastewater on adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions was very small. Also, when  $Pb^{2+}$  was coexisted with dye wastewater, adsorption process was almost completed within 2–3 hrs and  $Pb^{2+}$  ions (50 ppm) was almost removed with 0.3g of bead. This result means that carboxylated alginic acid bead has effective adsorbent for heavy metal removal in dye wastewater.

Keywords : Adsorption, Alginic acid bead, Dye wastewater, Heavy metals

### 초 록

Carboxylated alginic acid bead를 이용한 중금속 제거에 관한 염색폐수의 영향에 대해 연구를 수행하였다. Carboxylated alginic acid bead를 담체로 사용하였을 때 때 납과 구리이온의 흡착에 미치는 염색폐수의 영향은 매우 작았다. 또한, 납 이온이 염색폐수와 같이 섞여 있을 때 흡착공정은 거의 2–3 시간 내에 이루어졌으며 50ppm의 납 이온은 0.3g의 담체만으로 대부분 제거 되었다. 이와 같은 결과는 carboxylated alginic acid bead가 염색폐수 내에 존재하는 중금속 이온의 제거에 대해서 효과적인 흡착제임을 의미한다.

핵심용어 : 흡착, 알긴산 비드, 염료폐수, 중금속

<sup>†</sup>Corresponding author : metaljeon@gwnu.ac.kr

## 1. 서론

우리 사회는 급속한 기술 변화에 의해 급격한 경제 발전을 이루며 발전하고 있지만 한편으로는 이에 따른 환경적인 피해도 늘고 있는 실정이다. 특히 금속 가공 공장, 도금 공장, 축전지 공장, 사진, 인화 공장 등에서 나오는 중금속을 함유한 여러 가지 폐수들은 적절한 처리를 하지 않을 경우 주변의 토양과 강, 하천, 지하수를 오염시키며 주변 생태계는 물론 식수, 생활용수의 오염으로 우리의 생활 환경에까지 영향을 미칠 수 있다<sup>1)</sup>. 1990년대 초부터 이와 같은 문제를 해결할 대안으로 생물학적인 중금속 처리 기술이 개발되어 미국에서는 일부 실용화되기 시작하였고 기업, 대학 등에서 이러한 분야의 연구가 활발하다. 실제 캐나다의 BVSORBEX사와 미국의 Bio-Recovery Systems사 등은 여러가지 미생물체와 조류를 이용하여 다양한 중금속 흡착제를 개발하였다<sup>2)</sup>. 생물학적인 흡착 방법으로 중금속을 제거할 경우 중금속만을 선택적으로 제거할 수 있으며, 적당한 고정화 방법을 이용할 경우 기존의 이온교환수지와 비교하여 경제성이 있는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 이러한 미생물이나 조류들의 세포벽에는 많은 다당류들이 존재하며 이 중 주성분인 알긴산(alginic acid)이 중금속의 흡착에 주된 작용을 한다는 것이 밝혀졌다<sup>4)</sup>. 알긴산을 이용하여 흡착실험을 한 결과 단위 질량당 중금속의 흡착능이 크게 증가하여 보다 경제적인 흡착공정을 만들 가능성이 있는 유망한 흡착매체라는 것을 본 연구자는 보고하였다<sup>3)</sup>. 그러나 이온교환수지와 경쟁하기 위해서는 흡착능의 증대가 필요하였으며 본 연구자는 알긴산에 카르복실기를 도입한 carboxylated alginic acid를 제조하였다. 이를 실제 공정에 적용하기 위해서 bead 형태의 담체로 만들었으며, 흡착 및 탈착에 대한 특성을 알아보았다<sup>3,5)</sup>.

여러 가지 산업폐수 중에서 염색폐수는 일반적으로 생물학적으로 처리를 하고 있으나, 중금속이 함유되어 있으면 생물학적인 처리에 영향을 끼치게 된다. 즉, 활성슬러지 공정 같은 2차 처리 공정에서 미생물에 의하여 분해되어지나 중금속과 같은 독

성이 강한 물질이 함유되어 있으면 미생물의 활성이 떨어져서 처리의 효율은 감소하게 된다. 2007년 현재 색도에 대한 규제는 산업단지의 폐수처리 시설과 하수종말처리장이 연계 처리되는 경우 산업폐수처리시설의 배출수가 400 미만이여야 하며, 산업단지에서 별도 배출되는 경우 허용기준은 100에서 200까지 지역별로 다양하다<sup>6)</sup>. 이러한 허용기준을 달성하기 위해서는 염색폐수내에 존재하는 중금속 이온의 제거가 반드시 필요하다.

본 연구에서는 경제성과 중금속 흡착능이 뛰어난 carboxylated alginic acid bead를 이용하여 중금속 제거에 미치는 염료에 대한 영향을 조사하여 중금속 흡착의 효율을 높이는 방안을 제시하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

본 연구에서 사용되었던 모든 시약은 Sigma Aldrich (Analytical grade)로부터 구입되었으며 3차 증류수를 이용하여 필요한 용액들이 준비되었다. 실험에 사용되었던 염료는 Azo계 염료로서 Sunfix supra navy blue 와 Sunfix supra brill red S3B 그리고 Sunfix supra yellow S3R들이 이용되었다. 또한 연구에 이용되었던 중금속은  $Pb^{2+}$  과  $Cu^{2+}$  이온이 이용되었다.

모든 중금속 흡착실험은 100mL의 중금속 용액을 함유한 회분식 형태로 수행되었으며 비드형태의 carboxylated alginic acid가 이용되었다. 납과 구리이온 용액을 만들기 위하여 nitrate기를 함유한 시약을 이용하였으며 초기 농도는 50ppm으로 고정하였다. 실험에 이용되었던 3가지 염료는 각각 10-500 mg/L까지 초기농도를 변화시키면서 중금속의 흡착영향을 조사하였다. Shaking Incubator를 이용하여 carboxylated alginic acid bead가 중금속과 염료폐수가 혼합된 용액이 24시간동안 교반되었으며 온도는 25°C로 고정되었다. 혼합 용액의 pH 조절을 위해  $HNO_3$ 와  $NH_4OH$ 를 이용하였다. 흡착평형에 도달한 중금속 용액은 필터를 이용하여 흡착제와 분리시켰으며, 중금속 여액은 증류수를 이용하여 희석한 후에

AAS(Atomic Absorption Spectroscopy, Perkin Elmer Analyst 300, USA)를 이용하여 농도를 측정하였다. 모든 실험은 3번 반복하여 이루어졌으며, 결과 값은 그 평균을 제시한다. 중금속 이온의 흡착능은 아래의 식에 의해서 계산되어진다<sup>7)</sup>.

$$Q = [(C_i \times V_i) - (C_f \times V_f)] \div (1000 \times M)$$

여기서,

Q = 중금속 이온의 흡착능 (mg/g),

$C_i$  = 중금속 이온의 초기농도 (mg/L),

$V_i$  = 중금속 용액의 초기부피 (mL),

$C_f$  = 중금속 이온의 최종농도 (mg/L),

$V_f$  = 중금속 용액의 최종부피 (mL).

M = 흡착제의 초기 투입량 (g)

### 3. 실험결과 및 고찰

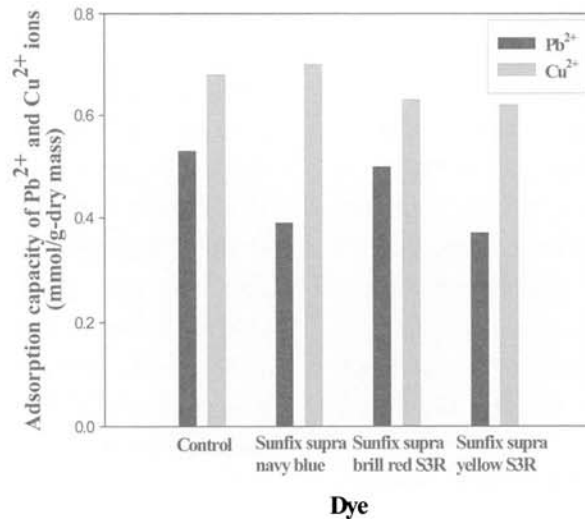
#### 3.1 3가지 염료가 납과 구리이온의 흡착에 미치는 영향

염료폐수 3가지를 각각 초기농도 500 mg/L로 하였을 때  $Pb^{2+}$ 와  $Cu^{2+}$  (초기농도 50ppm) 의 흡

착에 미치는 영향을 조사하였으며, (Fig. 1)에 제시된 것과 같이  $Pb^{2+}$ 의 경우에는 Sunfix supra brill red S3R의 경우 그램당 흡착능이 염료를 넣지 않았을 때의 흡착능과 거의 같아서 영향을 받지 않음을 볼 수 있었다. 그러나 그 외의 염료의 경우에는 약 30% 정도의 흡착능 감소를 보여주었다. 그러나  $Cu^{2+}$ 의 경우에는 3가지의 염료폐수 모두가 흡착능에 거의 영향을 주지 않았다. 또한, 초기농도를 50 mg/L로 하였을 때  $Pb^{2+}$ 에 비해서  $Cu^{2+}$ 의 흡착능이 약간 높았다. 전체적으로 carboxylated alginic acid bead 를 흡착 담체로 이용하였을 때, 중금속의 흡착능에 미치는 염료의 영향은 적었다.

#### 3.2 염료의 초기농도 변화에 따른 $Pb^{2+}$ 의 흡착능

Sunfix supara navy blue와 Sunfix supra yellow S3R의 염료는 초기 농도가 500 mg/L 일 경우에  $Pb^{2+}$  이온의 흡착능을 약 30% 정도 감소시키는 역할을 하였다. 그래서 이 염료들의 초기농도를 500 mg/L보다 낮게 하여 흡착능의 영향을 받지 않는 농도를 찾아 내어 실제 폐수에 적용 시 기초자료로 제공하고자 한다. 납 이온의 초기농도



(Fig. 1) Effect of dye on adsorption capacity of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions (Initial concentration of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions : 50ppm, Initial concentration of dye : 500ppm, Final pH : 4.0).

는 50 mg/L으로 고정하였으며 염료의 초기농도는 10, 100, 200, 300, 400, 500 mg/L으로 변화시켰다. Sunfix supara navy blue의 경우 초기농도를 300 ppm으로 하였을 때  $Pb^{2+}$ 의 흡착능이 약 0.49 mmol/g 으로서 염료를 넣지 않았을 때의 흡착능과 비교해서 약 7%의 감소를 보였다<sup>5)</sup>. 또한 이보다 더 낮은 농도에서는 흡착능의 감소가 거의 없는 결과를 보여 주었다. 이는 Sunfix supara navy blue 염료는  $Pb^{2+}$ 의 초기농도가 50 mg/L일 경우, 염료의 농도 300 mg/L까지는  $Pb^{2+}$ 의 흡착능에 거의 영향을 주지 않음을 의미한다. 또한, Sunfix supra yellow S3R의 경우에도 염료의 초기농도가 300 mg/L 이하일 땐  $Pb^{2+}$ 의 흡착능에 거의 영향을 주지 못했다. 이와 같은 결과는 [Table 1]과 [Table 2]에 나타내었다.

### 3.3 염료와 납 이온이 섞여 있을 때 시간에 따른 $Pb^{2+}$ 의 흡착능

$Pb^{2+}$ 의 초기농도는 50 mg/L으로 하였으며 염료의 초기농도는 Sunfix supra yellow S3R의 경우에는 300 mg/L으로 하였으며, Sunfix supra brill

red S3R의 경우에는 500 ppm으로 하였다. 그 이유는 위의 염료농도로 하였을 때 납 이온의 carboxylated alginic acid bead에 대한 흡착 영향이 거의 없었기 때문이다. 시간은 0, 30, 90, 150, 210 및 280 min으로 조절하였다. 실험결과는 [Fig. 2]에 나타내었다. 결과에서 보이는 것처럼 2가지의 다른 염료 모두 납 이온과 같이 섞여 있을 때 담체의 납 이온에 대한 흡착공정은 거의 2-3 시간 내에 모두 이루어짐을 볼 수 있었다. 일반적으로 중금속만 있을 경우에 흡착공정은 거의 3 시간내에 모두 이루어진다고 알려져 있다<sup>8)</sup>. 이 결과로부터 염료폐수가 중금속과 같이 섞여 있을 때에도 시간에 따른 중금속의 흡착공정은 거의 영향이 없음을 알 수 있었다. 또한, 동일한 납 이온 농도에 대해서 Sunfix supra yellow S3R의 농도가 300 ppm일 때, Sunfix supra brill red S3R의 농도가 500 ppm 일 때에 비해서 더욱 빠른 시간 내에 흡착이 이루어짐을 볼 수 있었다. 이유는 염료의 농도가 낮을수록 상대적 납 이온의 농도 비율이 증가하여 농도구배가 상대적으로 커지기 때문이다<sup>9)</sup>. 이 결과들은 실제 염료폐수 실험 시 최적

[Table 1] Effect of Initial Concentration of Sunfix Supara Navy Blue on  $Pb^{2+}$  Adsorption Capacity

Initial concentration (mg/L)	Adsorption capacity (mmol/g-dry mass)
0	0.53
10	0.51
100	0.50
200	0.48
300	0.49
400	0.41
500	0.39

[Table 2] Effect of Initial Concentration of Sunfix Supara Yellow S3R on  $Pb^{2+}$  Adsorption Capacity

Initial concentration (mg/L)	Adsorption capacity (mmol/g-dry mass)
0	0.53
10	0.54
100	0.47
200	0.49
300	0.48
400	0.39
500	0.37

운전시간을 결정하는 기초 자료로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

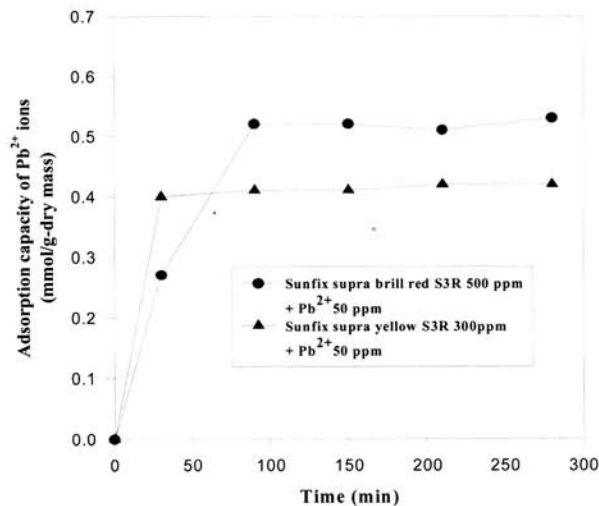
### 3.4 염료와 납 이온이 섞여 있을 때 흡착담체의 투입양에 따른 납이온 제거

[Fig. 2]의 실험결과부터 흡착공정이 거의 3시간 내에 모두 이루어짐을 알 수 있었다. 그러나 납 이온을 허용방출농도이하(0.05 mg/L)로 하기 위한 흡착담체의 투입양을 결정하는 것은 중요한 문제이므로 흡착 담체의 최적 투입양을 결정하는 것이 필요하다. 염료는 Sunfix supra brill red S3R (500 mg/L)을 사용하였으며 납 이온의 초기 농도는 50 mg/L으로 하였다. 또한, 흡착 공정 시간은 3시간으로 하였으며 흡착담체의 투입양은 0.03g, 0.06g, 0.09g, 0.12g, 0.15g, 0.18g, 0.21g, 0.24g, 0.27g, 0.3g으로 하였다. 흡착담체의 투입양에 따른 각 납 이온의 평형농도에 대한 실험결과는 [Fig. 3]에 나타내었으며 약 0.3g의 흡착담체가 투입되었을 때 납 이온이 거의 완전히 제거되어 짐을 알 수 있었다. 또한, 흡착담체의 투입양이 증가함에 따라서 제거되어지는 납 이온의 흡착속도는 감소하였다. 이 결과를 납 이온에 대한 흡착능과 제거율 관점에서 보면, 흡착담체의 투입양이 증

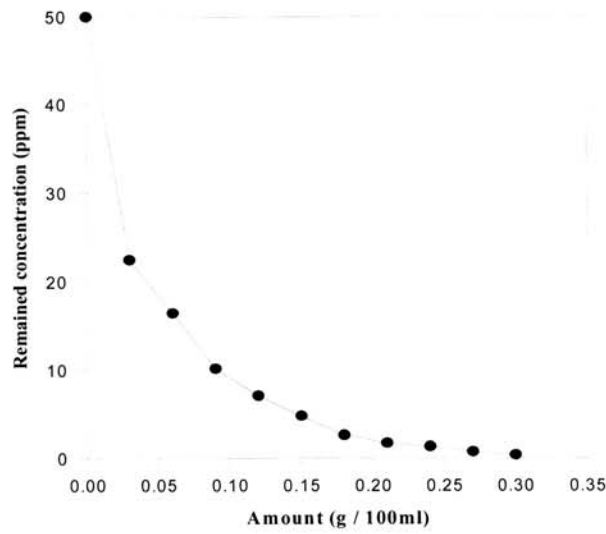
가하면서 납 이온의 흡착능은 감소하지만 제거율은 증가한다. 일반적으로 흡착제의 양이 증가하면 흡착능은 감소한다. 왜냐하면 흡착제의 양이 증가할수록 중금속에 대하여 불포화된 흡착 영역이 증가하기 때문이다<sup>10)</sup>

### 3.5 염료의 초기농도는 고정하고 납 이온의 초기 농도를 다르게 하였을 때의 흡착 영향

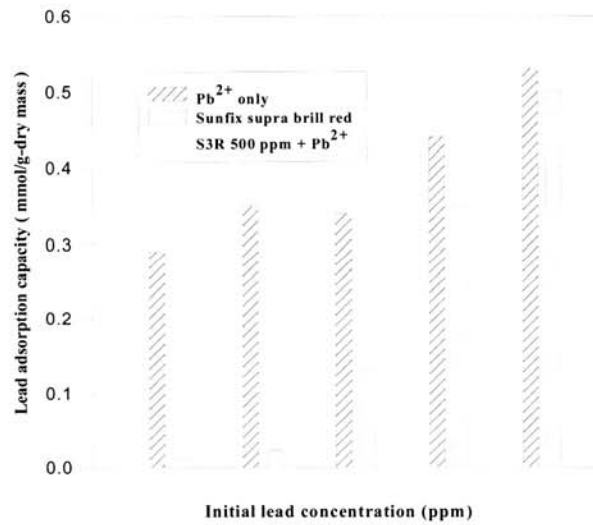
납 이온의 초기농도가 50 mg/L이고 염료의 초기농도가 500 mg/L 이하 일 때는 납 이온의 흡착능에 거의 영향을 끼치지 않음을 확인하였다. 본 실험의 목적은 염료의 초기농도는 같게 하고 납 이온의 초기농도를 50 mg/L이하로 하였을 때 염료가 끼치는 영향을 조사하여 최대한 적용 가능한 납 이온의 농도를 알아보는데 있다. 염료는 Sunfix supra brill red S3R을 사용하였으며 초기농도를 500 mg/L으로 고정하였다. 납 이온의 초기농도는 10, 20, 30 및 40 mg/L으로 변화시켰다. 흡착 담체의 투입양은 농도에 따라서 다르게 투입하였으며 최종 pH는 4로 하였다. 실험결과는 [Fig. 4]에 나타내었다. 납 이온의 각 농도에 따른 영향을 알아본 결과 30 mg/L 이하 일 때는 염료폐수가 납



[Fig. 2] The change of lead sorption capacity respect to time when lead ion and dye solution are coexist.



[Fig. 3] The change of lead concentration for adding amount after 3hr using carboxylated alginic acid bead (Initial concentration of Sunfix supra brill red S3R : 500ppm, Initial concentration of  $Pb^{2+}$  ions : 50ppm).



[Fig. 4] Lead adsorption capacity for the change of initial lead concentration using carboxylated alginic acid bead.

이온의 흡착에 많은 영향을 끼쳐서 납만 있을 때의 흡착능에 비해서 거의 반 정도 흡착능이 감소함을 볼 수 있었다. 특히 10 mg/L와 20 mg/L 에서는

납 이온에 대한 흡착이 거의 없었다. 이유는 동일한 염료폐수의 농도에 대해서 중금속의 농도가 감소하면, 염료폐수의 중금속에 대한 상대적인 분율

이 증가하므로, 중금속의 농도 구배가 작아져 흡착능은 감소하게 된다. 위의 결과로부터, 염료 (Sunfix supra brill red S3R)의 초기농도 500 mg/L에 납 이온 30 mg/L 정도까지는 염료의 영향 없이 담체가 납 이온을 흡착할 수 있음을 확인하였다.

#### 4. 결론

본 연구를 통해서 얻은 결론은 다음과 같다.

Carboxylated alginic acid bead를 흡착 담체로 이용하였을 때, 중금속(납, 구리 이온: 50 mg/L)의 흡착능에 미치는 3가지의 염료(초기농도: 500 mg/L)의 영향은 적었다. 또한, 염료폐수와 납 이온이 같이 섞여 있을 때 흡착담체의 납 이온에 대한 흡착공정은 거의 2-3 시간 내에 모두 이루어졌다. 염료폐수와 납 이온이 같이 섞여 있을 때 약 0.3g의 흡착담체가 투입되었을 때 50 mg/L의 납 이온이 거의 완전히 제거되어졌으며 염료의 초기 농도 500 mg/L에 납 이온 30 mg/L 정도까지는 염료의 영향 없이 담체가 납 이온을 흡착시킬 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Volesky, B. in Biosorption of Heavy Metals ed. B. Volesky, CRC Press (1990).
2. Kuyucak, N. in Biosorption of Heavy Metals ed. B. Volesky, CRC Press, pp. 471~478 (1990).
3. Jeon, C., Park, J. Y., and Yoo, Y. J., "Characteristics of Metal Removal using Carboxylated Alginic Acid", Water Research., 36, pp. 1814~824 (2002).
4. Kim, Y. H., Yoo, Y. J., and Lee, H. Y., "Characterization of Lead Adsorption by *Undaria pinnatifida*", Biotech. Letters., 17(3), pp. 345~350 (1995).
5. Jeon, C., Yoo, Y. J., and Wolfgang H. Hoell, "Environmental effects and desorption characteristics on heavy metal removal using carboxylated alginic acid", Bioresource Technology, 96, pp. 15~19 (2005).
6. 환경부., 별도배출허용기준 지정고사 현황 (2007).
7. Volesky, B. in Biosorption of Heavy Metals ed. B. Volesky, CRC Press (1990).
8. Shukla, S. S., Shukla, A., Zhang, Y. H., Dubey, P., and Margrave, J. L., "The Role of Sawdust in the Removal of Unwanted Materials from Water", J. Hazardous Materials., B95, pp. 137~152 (2002).
9. Jeon, C., Kwon, Y. D., and Park, K. H., "Removal of Lead Ions using Phosphorylated Alginic Acid Gel and Beads", J. Ind. Eng. Chem., 11(5), pp. 643~647 (2005).
10. Honeyman, B. D., and Santschi, A. H., Environ. Sci. Technol., 22, p. 862 (1988). ☺