

## Characteristics of heavy metal adsorption by Korean marine algae

Jun-Sub Park and Chang-Ho Park

Department of Chemical Eng., Kyung Hee Univ. Yongin-si, 449-701, Korea

TEL: +82-31-201-2975, FAX: +82-31-202-1946

### Abstract

Removal of heavy metal ions from aqueous solution by brown sea weeds (*Hizikia fusiformis*, *Laminaria*, and *Undaria pinnatifida*) was 80-96% for lead, cadmium, chromium and copper ions. Fifty percent of the adsorption was completed in 4 min. The uptake of lead and cadmium ions followed Langmuir adsorption. In the adsorption experiments using single and multi metal ions 80-95% of metal ions were removed, and the removal efficiency was the best for lead ion.

### 서 론

공업단지의 산업폐수는 상당량의 중금속이 존재하며 이러한 폐수로 인한 인근 지하수 및 지표수로 중금속 유입은 수질오염의 원인이 되고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 중금속은 생물에서 전혀 필요성이 밝혀져 있지 않고, 오히려 그 자체 독성이 강할 뿐 아니라 축적성도 있어 먹이연쇄를 따라 크게 농축된다.

폐수로부터 중금속을 제거하기 위한 기존의 방법으로는 화학적 침전, 용매 추출, 전기분해 회수, 막 분리 및 이온교환수지법 등이 있다. 그러나 이러한 물리·화학적 방법들은 2차 오염이 발생할 뿐만 아니라 저 농도의 중금속 함양 용액에서는 비경제적이며 2가지 이상의 방법을 혼용해야 한다는 문제점이 있다.<sup>2)</sup> 따라서 기존의 제거방법의 문제점을 해결하고 타 방법에 비해 경제적으로 유리한 방법으로써 생물학적 흡착제를 이용한 방법이 기대되고 있으며 본 연구에서는 생물흡착제로 갈조류를 사용하였다.

대부분의 연구에서는 단일중금속 이온의 흡착 특성이나 경쟁흡착에 대한 연구를 수행해 왔다. 그러나 본 연구에서는 자연에 산재되어 있는 생물질 중 남해안 인근에서 채취한 생물흡착제를 이용하여 납, 카드뮴, 크롬, 구리 그리고 망간 이온을 흡착 및 제거하는 연구를 수행하였다. 각 생물흡착제의 중금속 이온의 흡착제거에서 최적 pH 조건, 반응시간, 중금속 용액의 농도 등의 변화를 통해 가장 효율적인 조건을 확

인하였다. 그리고 중금속 단일용액과 혼합용액에 있어서의 흡착 효과를 비교하여 경쟁 흡착의 영향과 중금속 이온에 대한 각각에 생물흡착제의 선택성을 알아 보았다. 또한 Freundlich 와 Langmuir 흡착등온식을 적용하여 흡착 경향을 살펴 보았다.

## 재료 및 방법

3가지의 갈조류인 툯 (*Hizikia fusiformis*, Jang-Heung-Gun, Korea), 다시마 (*Laminaria*, Wan-Do-Gun, Korea) 그리고 미역 (*Undaria pinnatifida*, Wan-Do-Gun, Korea)을 생물흡착제로 사용하였다. 채취된 생물흡착제는 물생척후 50°C에서 24hr 동안 건조시킨 후 60Mesh로 분쇄하였다.

분석용 표준용액은 원자흡광광도계 분석용인 납, 카드뮴, 크롬, 구리 그리고 망간 표준용액을 사용했으며, 표준용액 (1000mg/L)을 일정한 농도 (10~50 mg/L)로 희석하여 사용하였다.<sup>3), 4)</sup>

생물흡착제의 양은 0.5g으로 하고 각각의 중금속 용액의 농도는 10mg/L, pH는 2에서 8까지 증가시켜가며 pH의 변화에 따른 생물흡착제의 중금속 제거율 변화를 비교하였다. 그리고 온도조건은 21°C, 교반은 120rpm으로 120분간 실시하였다. 교반이 끝난 후 여과지 (No.2, Whatman Co.)를 이용해서 생물흡착제를 분리하였다. 선택적인 분리가 끝나면 이 용액을 원자흡광광도계 (model AA-6401 Atomic Absorption spectrometer, Shimadzu Co. Japan)를 이용해서 중금속 이온 농도를 분석하였다.

교반 시간 변화에 따른 중금속 제거율 실험은 삼각플라스크에 초순수로 희석시킨 중금속 이온 표준용액 50ml(10mg/L)를 넣은 후 부가적으로 0.5g의 생물흡착제를 넣고, 0.1N NaOH 또는 0.1N HCl를 이용해서 모든 용액의 pH를 4가 되도록 조정하였다. 그리고 대용량 교반기에서 21°C, 120rpm으로 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150분 동안 교반을 실시하였다. 그리고 여과 후 분석하였다.

실험데이터를 흡착속도식에 적용하고자 납 이온과 카드뮴 이온 각각의 초기농도를 동일하게 5에서 500mg/L로 하면서 생물흡착제를 동일하게 0.5g 사용하여 21°C, 120rpm으로 60분 동안 교반을 실시한 후 여과 및 분석하였다.

## 결과 및 고찰

pH 변화에 따른 5가지 중금속의 흡착량의 변화는 생물흡착제에 대하여 5가지 중

금속 이온 용액의 pH가 4~8일때 크롬 이온은 흡착이 감소하였고 구리 이온은 계속적인 증가를 보였다. 나머지 3가지 이온은 변화가 거의 없었다.

교반 시간 변화에 따른 5가지 중금속이온 흡착능의 영향과 흡착평형 시점을 살펴본 결과 대부분의 생물흡착제는 교반시간이 60분일 때 흡착평형에 도달하였고 이때 최대흡착율에 도달했다. 그리고 최대흡착량에 50%를 흡착하는 시간을 비교하면 대부분의 중금속에 대하여 미역이 가장 짧다는 것을 알 수 있었다.

초기 중금속 농도에 따른 흡착량 변화 실험결과를 Langmuir 와 Freundlich 흡착등온식에 적용시켰다. Langmuir 흡착등온식이 Freundlich 흡착등온식보다 더 잘 만족함을 보여주며, 이를 토대로 본 연구에서 사용된 생물흡착제는 납 이온과 카드뮴 이온에 대하여 단분자층을 이루는 화학흡착으로 사료된다.

단일-혼합 흡착 실험에 대해서 카드뮴과 망간을 제외하고는 모두 80% 이상의 흡착성능을 보였다. 특히 납에서 95%이상의 흡착성능을 보였다. 이 결과로부터 수처리 공정에서 중금속을 제거하는데 효과적이라 할 수 있고 두 종 이상의 중금속을 동시에 제거해야하는 수처리 공정에서 그 잠재성을 보인다.

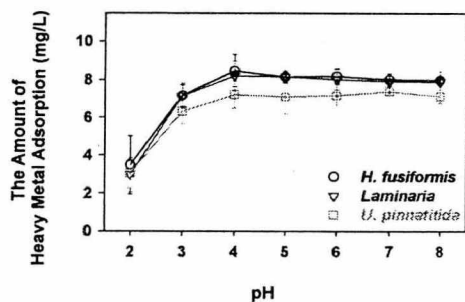


Fig. 1 Effect of pH on Cadmium ion uptake by biosorbent.

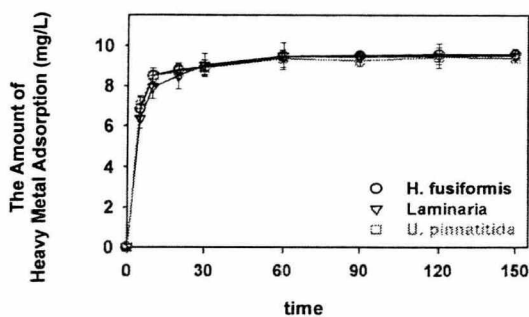


Fig. 2 Effect of time on lead ion uptake by biosorbent.

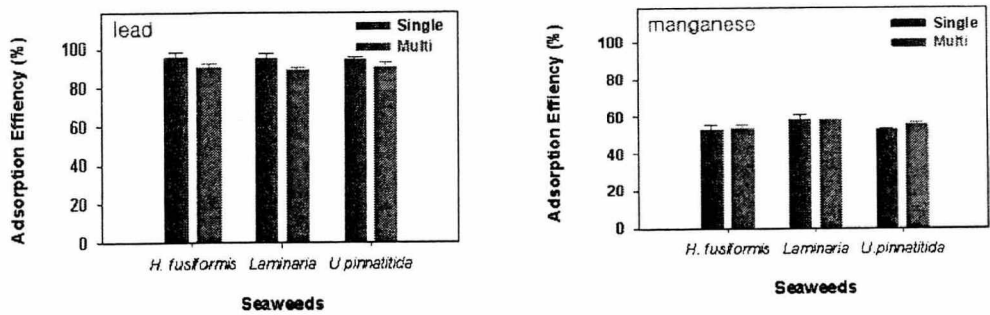


Fig. 3 The uptake by biosorbent from single- and multi-heavy-metal-solution.

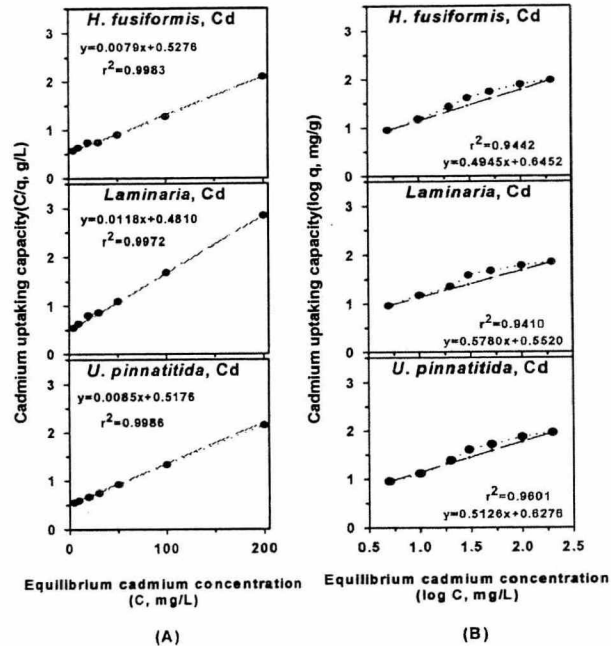


Fig. 4 Langmuir (A) and Freundlich (B) isotherm plots of lead ion on three biosorbents.

요 약

3종의 생물흡착제에 대하여 5가지 중금속 이온 용액의 pH가 4~8일 때 크롬이온은 흡착이 감소하였고 구리이온은 흡착이 증가하였으며, 특정한 실험환경(pH4, 21℃, 120RPM교반)에서 교반시간이 60분일 때 흡착평형이 이루어졌으며 최대흡착율에 도

달하였으며, Langmuir 흡착 등온식이 Freundlich 흡착 등온식보다 더 높은 상관계수를 나타내며 단일-혼합 중금속 흡착 실험에서 카드뮴과 망간을 제외하고는 모두 80% 이상, 납에서 95%의 흡착성능을 보였다.

## References

1. B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.S. Shukla and K.L. Doris, "The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of copper" (2000), *J. Hazardous materials*, B80, 33~42.
2. B.S. Kim and S.T. Lim, "Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch" (1999), *Carbohydrate Polymers*, 39, 217~223.
3. B. Volesky and Z.R. Holan, "Biosorption of heavy metals" (1995), *Biotechnology Progress*, 11(3), 235~250.
4. E.P.A., "Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods, 2nd ed." (1998), Lewis Pub. U.S. Government works.