

갑오징어뼈를 이용한 중금속의 흡착 특성

방명렬 · 현근우 · 이광춘 · 박정희 · 김영진
강원도보건환경연구원

Heavy Metal Ion Adsorption Characteristics of Cuttle fish Born

Myong-Ryul Bang · Geun-Woo Hyun · Gwang-Chun Lee
Chung-Hee Park · Yong-Jin Kim
Kangweon Province Helth and Environment Institue

Abstract

We studied the adsorption characteristics on the treatment process of heavy metal wastewater by using cuttle fish bones powder.

When adding the 0.25% cuttle fish born powder in the heavy metal solution, Fe^{3+} and Pb^{2+} were high removed than other heavy metals as above 95%. In the solution which was adjusted to pH 5, 7 and 9, there was not observed the difference thing on the heavy metal removal rate.

At test using plating wastewater treatment, adding 1%, 1.5% and 2% of the cuttle fish born powder, the heavy metal removal rate were as follows; Zn 12.5 - 37.5%, Mn 18.0 - 62.2%, Cd 36.8 - 93.0%, Cu 51.4 - 97.4%, Cr 70.8 - 99.1%, Fe 87.2 - 99.3% and Pb 92.8 - 99.9%.

When adding the 0.15% cuttle fish born powder and mixing for 20 minutes, the solution was happened the adsorption equability. Applied this results to the Freundlich's iso-thermal equation, we found the cuttle fish born's probability as a good adsorbent.

I. 서 론

최근 산업의 발달로 산업폐수에 의한 수질오염 문제가 심각해지고 있다. 특히, 산업폐수로 배출되는 중금속은 하천과 바다를 통해 생태계에 축적됨으로써 최종적으로 인간의 건강에 악 영향을 미치고 있다¹⁾.

미국 Battelle 연구소에서는 환경오염물질의 계속성과 오염범위, 인간 및 환경자원에 미치는 복합적인 영향이라는 3가지 인자를 고려하여 환경공해

지수(Environmental stress index)를 작성하였는데, 현재지수는 잔류농약, 중금속, 탄산가스, 아황산가스 순으로 잔류농약이 높은 위험도를 나타냈고, 미래지수는 중금속, 고체 폐기물, 방사능물질 순으로 중금속의 위험도가 높음을 암시하였다²⁾.

기존의 산업계에서 적용되는 폐수처리장치의 중금속 제거방법은 크게 응집침전법, 이온교환법, 활성탄흡착법, 킬레이트흡착법을 들 수 있으나¹⁾ 처리대상물질의 특정처리에 국한되어 있으며, 광범위한 중금속처리제의 개발에 대한 연구가 활발히 진행

중에 있다.³⁾

국내에서도 중금속 처리에 대한 연구로 석탄회⁴⁾, 연탄재⁵⁾⁶⁾⁷⁾, 제주 송이(Scoria)⁸⁾, 치거리²⁾, 감잎⁹⁾, 제올라이트¹⁰⁾¹¹⁾, 이온교환수지¹²⁾, 전분¹³⁾ 및 천연 유기고분자 응집제인 chitin과 그 유도체인 chitosan¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ 등을 이용한 연구가 진행되었다.

갑오징어(학명: *Sepia esculenta*, 영명: Cuttle fish)는 두족류 갑오징어목 갑오징어과에 속하는 수산동물로 황해 및 동지나해에 분포하는 성체의 크기가 약 20 cm 정도의 1년생 어종으로 우리나라의 연간 어획량은 59,487 ton(1983년)이다¹⁶⁾.

갑오징어내에는 해표초라 불리우는 딱딱한 뼈가 있으나 이는 식용으로 사용하지 않고 한약방에서 소량이 약제로 사용되며 대부분은 폐기물로 버려지고 있다. 의약품이 풍부하지 못했던 옛날 일반 가정에서는 상처가 나면 혈액응고제의 역할로 갑오징어뼈를 사용하기도 하였다.

본 연구에서는 갑오징어 가공과정에서 폐기물로 배출되는 갑오징어뼈를 이용하여 중금속 이온의 흡착제거능을 살펴보았다. 또한 침출수, 도금폐수 등 중금속 함유 폐수처리에의 적용성을 회분반응과 컬럼반응을 통해 검토해보았다.

II. 재료 및 방법

1. 재 료

갑오징어뼈를 수돗물로 수 회 씻어 음지에서 자연 건조시킨 후 막자사발로 분쇄하여, 32 mesh(0.5 mm)의 체로 거른 분말과 0.5-1.0cm 크기의 입자를 각각 만들어 사용하였다.

갑오징어뼈의 구성성분은 표 1.과 같다.

Table 1. The Constitution elements of Cuttle fish (Unit : mg/kg)

Item	Content	Item	Content	Item	Content
Ca ²⁺	310,200	Cu	5.4	Cd	ND
Mg ²⁺	1,011	Cr	0.6	Pb	41.6
K ⁺	925	Fe	11.8	Zn	30.2
Na ⁺	4,071	Mn	7.3	Ash	91.7%

Ca이 31%로 대부분을 차지하고 있었고, 중금속은 Pb, Zn, Fe이 각각 41.6mg/kg, 30.2mg/kg, 11.8mg/kg로 구성되어 있으며 회분은 91.7%로 높았다.

2. 시험항목 및 방법

실험방법은 수질오염공정시험방법에 준하였으며, Cu, Cd, Pb, Cr, Mn, Zn, Fe 의 중금속은 ICP 발광분 석법(Inductively coupled plasma, SPECTRO FLA-ME-ICP P/M)으로, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺의 양이온은 원자흡광광도법(Atomic Absorption Spectrophotometer : Varian spectra AA 300)으로 측정하였고, 실험에 사용된 시약은 특급 및 순정화학의 원자 흡광분석용 중금속 표준원액을 사용하였다.

3. 실험방법

갑오징어뼈에 의한 흡착실험은 뚜껑이 달린 500 ml 의 삼각플라스크를 반응기로 사용하였다.

회분실험은 일정 농도로 조정된 중금속이온 혼합 표준용액(5 mg/l)에 갑오징어뼈(분말)를 각각 일정량 넣고, 진탕기 (Vision 과학 flask shaker KMC-1205 SL ,진폭 4cm, 200rpm)를 이용, 시간대 별로 진탕한 후 여과하여 분석하였다.

컬럼실험은 길이 40cm, 직경 2cm의 컬럼에 갑오징어뼈(입자) 10g을 넣고, 일정 농도로 조정된 중금속이온 혼합 표준용액(5mg/l)을 유출시킨 후 여과하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 중금속이온 제거효율

갑오징어뼈(이하 뼈라 함)를 이용한 중금속이온 제거효율을 조사하기 위하여 0.5g부터 5.0g까지 0.5g씩 단계별로 뼈(분말)를 넣은 반응기에 농도를 각각 5mg/l로 조정된 중금속이온 Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ 혼합 표준용액 200 ml를 가해 30분, 60분, 90분 진탕한 후 중금속이온 제거효율을 조사한 결과 Fig. 1~6과 같았다.

Mn²⁺은 0.1 - 28.9 %로 중금속이온 제거효율이 가장 낮았는데 이는 Mn 이온이 다른 중금속이온

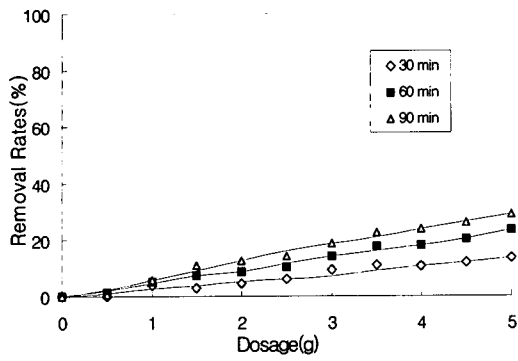


Fig. 1. Removal rate of Mn²⁺ ion by cuttle fish powder when the time and dosage changed

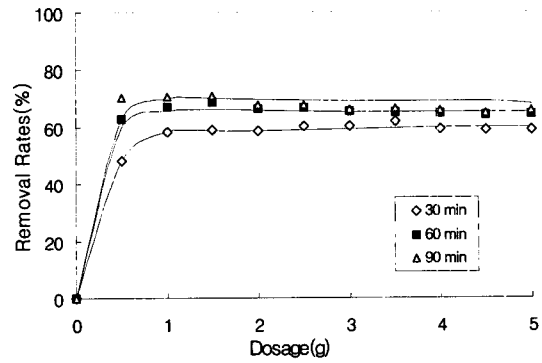


Fig. 4. Removal rate of Cu²⁺ ion by cuttle fish powder when the time and dosage changed

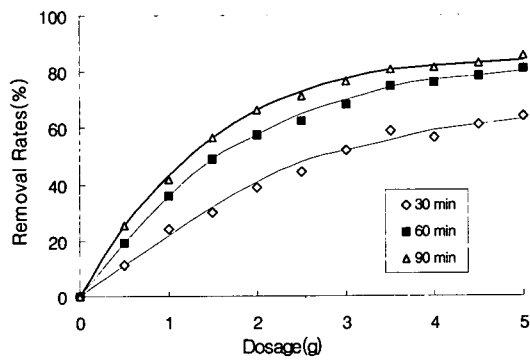


Fig. 2. Removal rate of Cd²⁺ ion by cuttle fish powder when the time and dosage changed

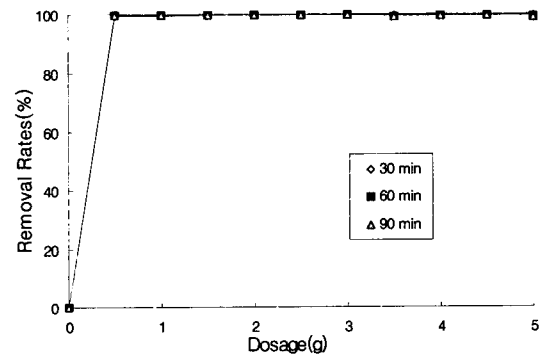


Fig. 5. Removal rate of Fe²⁺ ion by cuttle fish powder when the time and dosage changed

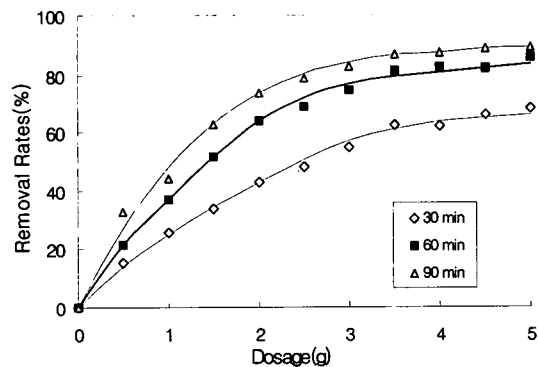


Fig. 3. Removal rate of Zn²⁺ ion by cuttle fish powder when the time and dosage changed

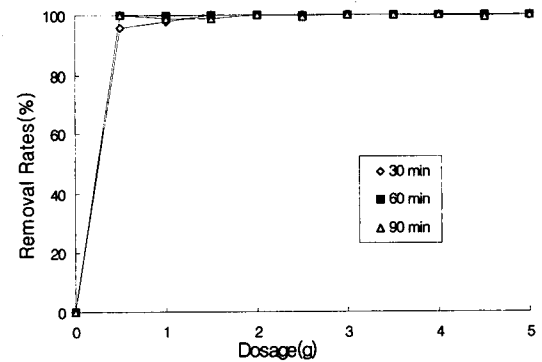


Fig. 6. Removal rate of Pb²⁺ ion by cuttle fish powder when the time and dosage changed

2. 중금속 재용출율

중금속이온 제거효율 조사를 실시한 뼈를 음지에서 건조한 후 전량을 반응기에 넣고 증류수 200 ml 를 넣어 1시간 진탕한 후, 흡착된 중금속의 용출율을 조사한 결과 Table 2와 같았다.

용출율은 0.02 - 12.6 % 의 범위였다. Mn은 제거효율이 낮았으나 용출율은 11.4 - 12.6 % 로 높게 나타났다.

3. pH 변화에 따른 제거효율

중금속이온 혼합 표준용액(5 mg/l) 200 ml를 넣은 반응기에 뼈 0.5g, 1.0g, 1.5g을 단계적으로 넣고, 0.1N NaOH와 0.1N HCl 로 각각 pH 5, 7, 9로

조정하고, 1시간 동안 진탕한 후 중금속이온 제거효율을 조사하였다(Table 3).

뼈 1.5g을 넣은 반응기에 증류수 200 ml를 넣고 1시간 진탕 후, pH는 6.1이었다. 이때 중금속이온 제거효율은 Fe³⁺과 Pb²⁺에서 99 %이상으로써 높은 제거효율을 나타냈다.

시료를 pH 5, 7, 9 로 각각 조정하고, 진탕한 후의 중금속이온 제거효율도 Fe³⁺ 은 99 %이상, Pb²⁺ 은 약 80 %로 높았다.

첨가한 뼈의 량에 따라 약간의 처리효율 차이는 있었으나 pH 변화에 따른 중금속이온 제거효율은 큰 변화가 없는 것으로 보아 넓은 pH 영역의 폐수 처리에 활용이 가능하리라 판단된다.

Table 2. The results of heavy metal dissolution ratio (Unit : %)

Sample (g)	Division	Pb	Fe	Cu	Zn	Cd	Mn
2	Adsorption Concentration (mg/kg)	4.999	4.986	3.331	3.197	2.876	0.437
	Dissolution Concentration (mg/kg)	0.001	0.018	0.170	0.021	0.009	0.055
	Dissolution ratio (%)	0.02	0.4	5.1	0.7	0.3	12.6
3	Adsorption Concentration (mg/kg)	4.999	4.978	3.282	3.742	3.419	0.702
	Dissolution Concentration (mg/kg)	0.001	0.027	0.194	0.026	0.019	0.080
	Dissolution ratio (%)	0.02	0.5	5.9	0.7	0.6	11.4

Table 3. Removal ratios of Heavy metal ions in each pH step

pH	Sample (g)	Fe	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn
5.0	0.5	99.4	84.4	65.1	31.7	29.7	10.9
	1.0	99.4	80.7	67.4	48.4	49.0	12.8
	1.5	99.5	84.2	66.1	58.8	60.1	16.0
7.0	0.5	98.9	76.4	66.2	33.5	31.4	9.9
	1.0	99.5	80.5	66.6	47.9	47.3	14.0
	1.5	99.5	79.1	68.4	64.0	65.2	19.4
9.0	0.5	99.8	94.0	65.7	32.7	31.9	10.4
	1.0	99.5	80.2	67.6	49.8	50.1	14.9
	1.5	99.7	95.2	66.5	59.1	61.9	14.2

Table 4. The removal ratios of Heavy metal ions with column

(Unit : %)

Effluence volumn(ml)	Effluence time(Minute)	Fe	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn
0- 50	16	94.7	78.4	36.9	47.2	45.9	18.9
51-100	32	98.6	98.2	39.6	36.0	35.5	8.6
101-150	48	99.1	97.5	44.8	33.1	29.6	9.4
151-200	64	99.3	97.1	48.8	31.6	30.3	6.5
201-250	80	98.7	97.7	54.5	32.3	25.8	9.3
251-300	96	99.3	97.0	54.8	32.8	31.7	6.7

3. 컬럼에 의한 제거효율

컬럼에 뼈(입자) 10g을 넣고, 중금속이온 농도를 5 mg/l 로 조정된 혼합 표준용액 300 ml를, 분당 3.125 ml의 속도로 유출시킨 결과 중금속이온 제거효율은 Table 4.와 같았다.

컬럼에 의한 중금속이온 제거효율도 진탕시의 제거효율과 같이 Fe³⁺과 Pb²⁺의 제거효율은 50ml 유출시 각각 94.7 %, 78.4 % 로 나타났다.

Cu은 유출량이 많을 수록 제거효율이 높았으나 Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺은 유출 초기 제거효율이 각각 47.2 %, 45.9 %, 18.9 %의 값을 나타냈는데 비해, 유출량이 많아질수록 제거효율은 낮아졌다.

4. 침출수의 중금속 제거효율

음식물쓰레기를 포함한 폐기물을 대부분 단순매립에 의존하고 있는 우리나라에서는 매립시 발생하는 침출수 중 중금속에 의한 수질 및 토양오염이 문제시되고 있다.

뼈의 량을 7.5 %로 맞추어 침출수에 첨가하고 제거효율을 조사한 결과, 첨가한 뼈의 량에 따라 제거효율의 차이는 있었으나 침출수는 각각 Mn이 80%, Pb 70%, Cr 55%, Zn 25%, Cd과 Cu이 20% 이상의 중금속 제거효율을 나타냈다.

박⁵⁾ 등은 연탄재를 사용하여 침출수 중의 중금속을 10시간 처리하여 Pb은 97.3%, Cr 95.0%, Cd 93.8%, Cu 64.1%의 제거효율을 보인다고 보고한 바 있어, 주변의 폐기물을 이용한 수중의 중금속 처리 가능성을 보여주었다.

Table 5. Heavy metal concentrations of plating wastewater

Item	Conc. (mg/l)	Item	Conc. (mg/l)	Item	Conc. (mg/l)
Cu	88.0	Mn	11.1	Pb	4.9
Cr	295.3	Cd	5.7	Zn	0.8
Fe	469.6	-	-	-	-

5. 도금폐수의 중금속 제거효율

강원도 강릉시에 소재하고 있는 D-도금공장 원폐수를 사용하여 중금속 제거효율을 살펴보았다.

도금폐수의 중금속 농도는 Table 5.와 같았다.

5.1 회분식 실험

뼈 2g, 3g, 4g을 각각 반응기에 넣고, 청록색 빛을 띤 도금공장 원폐수 200 ml를 첨가한 후 진탕 시간을 달리하여 중금속 제거효율을 조사한 결과 Fig. 7~12와 같았다.

첨가한 뼈량이 많을수록 진탕시간이 길수록 중금속 제거효율이 높았으며²⁾³⁾⁶⁾⁸⁾, Mn 18.0 - 62.2 %, Cd 36.8 - 93.0 %, Cu 51.4 - 97.4 %, Cr 70.8 - 99.1 %, Fe 87.2 - 99.3 %, Pb 은 92.8 - 99.9 %의 중금속 제거효율을 나타냈다.

Pb은 반응초기에 높은 중금속 제거효율을 나타냈다(Fig. 11).

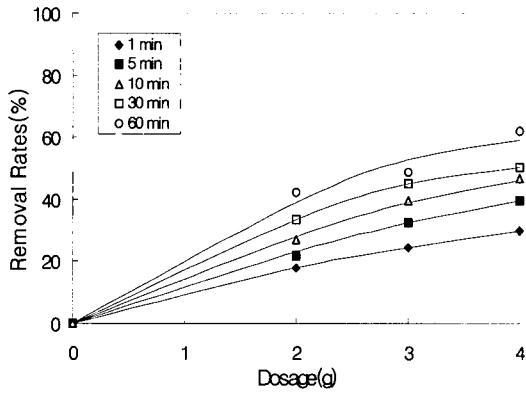


Fig. 7. Removal rate of Mn by cuttle fish powder when the time and dosage changed

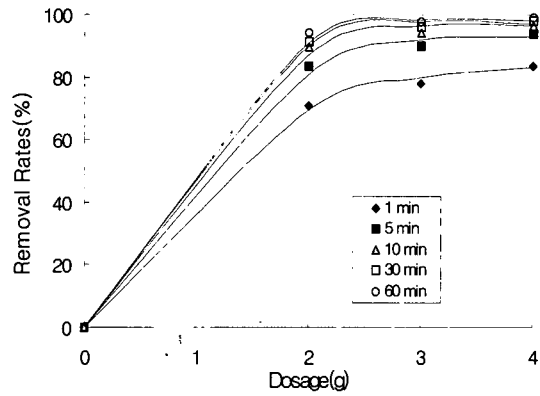


Fig. 10. Removal rate of Cr by cuttle fish powder when the time and dosage changed

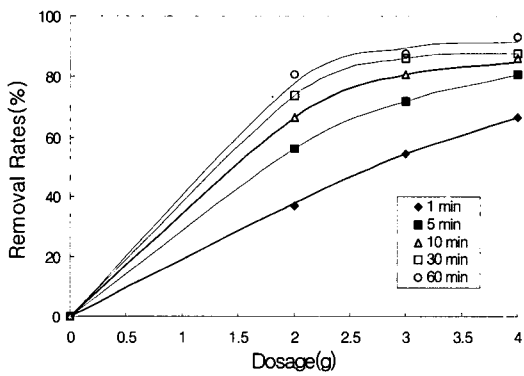


Fig. 8. Removal rate of Cd by cuttle fish powder when the time and dosage changed

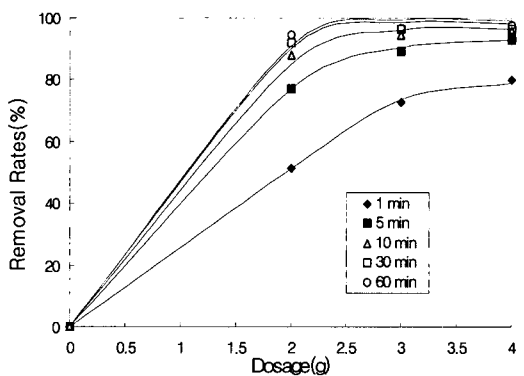


Fig. 9. Removal rate of Cu by cuttle fish powder when the time and dosage changed

Table 6. The constants of Freundlich's iso-thermal adsorption equation.

Components	1/n	log K
Fe	0.39	1.11
Cu	0.43	0.28
Cr	0.57	0.43

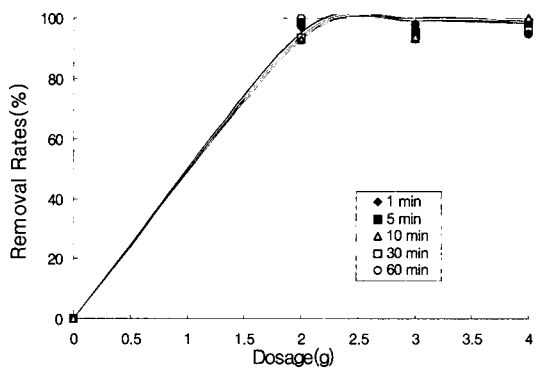


Fig. 11. Removal rate of Pb by cuttle fish powder when the time and dosage changed

5.2 컬럼(column)식 실험

반응기를 이용한 진탕실험 결과 높은 중금속 제거효율을 나타내어 컬럼을 이용한 중금속 제거효율 조사도 실시하였다. 도금공장 원폐수에 중금속

농도가 낮은 Zn, Cd, Pb 를 인위적으로 첨가하여 분당 3.125ml의 속도로 뼈 (입자) 10g을 넣은 컬럼을 통해 200ml를 유출시킨 결과 Mn이 11.9 %, Zn 19.8%, Cu 22.3%, Cd 22.6%, Cr 47.0%, Fe 66.3%, Pb 은 99.1 %순의 제거효율을 보였다. 이는 분말을 사용한 진탕실험보다 입자를 사용한 컬럼실험시 접촉되는 표면적이 적기 때문에 판단된다⁸⁾.

본 조사결과로 중금속 농도가 높은 폐수를 폐기물인 뼈를 이용 처리시 저렴한 비용으로 손쉽게 처리할 수 있으리라 여겨진다.

6. Freundlich 등온흡착식

도금공장 폐수를 5분간 진탕시킨 결과를 Freundlich 등온흡착식에 적용한 결과 Table 6, Fig. 12~14와 같았다.

Freundlich 등온흡착식에서 1/n 값이 0.1~0.5 범위에서는 흡착이 잘 일어나고, 2이상이면 흡착이 어렵다고 한다¹⁷⁾.

분석한 항목 중 1/n 값은 Cu, Cr, Fe에서 각각 0.43, 0.57, 0.39를 나타냈다.

IV. 결 론

수산폐기물인 갑오징어뼈를 이용하여 여러 형태의 중금속 함유용액에 대한 흡착 제거효율을 조사한 결과, 다음과 같았다.

- 1) 갑오징어뼈를 이용한 중금속이온(농도: 5mg/l) 제거효율은 첨가한 뼈량과 진탕시간에 따라 차이는 있었으나, Mn^{2+} 은 0.1~28.9 %, Cd^{2+} 은 11.6~85.5 %, Zn^{2+} 은 15.2~89.1 %, Cu^{2+} 은 48.2~71.0 %, Fe^{3+} 은 99.4~99.8 %, Pb^{2+} 은 95.5~99.97 % 의 높은 제거효율을 나타냈다.
- 2) 첨가한 갑오징어뼈량이 많고 접촉시간이 길수록 중금속이온 제거효율이 높게 나타났다.
- 3) 갑오징어뼈 2.0g 첨가시, 흡착선호도는 $Pb^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+}$ 순이었다.
- 4) Fe^{3+} , Pb^{2+} 은 갑오징어뼈 0.3 g 첨가 20분 진탕으로도 97 % 이상의 높은 중금속이온 제거효율을 보여주었다.

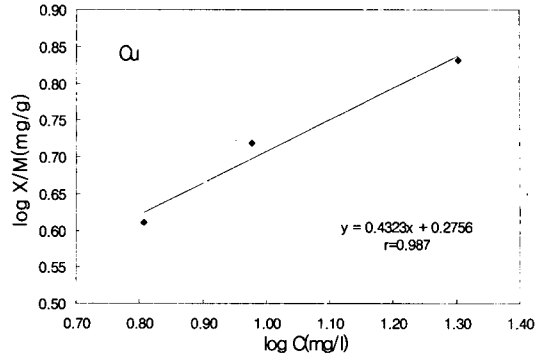


Fig. 12. Freundlich plot of adsorption isotherm for Cu

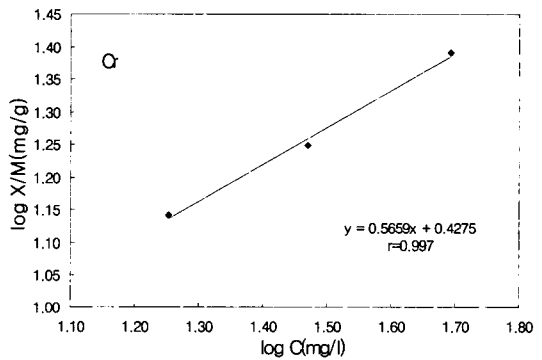


Fig. 13. Freundlich plot of adsorption isotherm for Cr

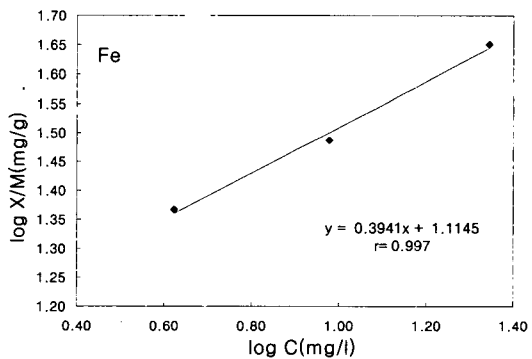


Fig. 14. Freundlich plot of adsorption isotherm for Fe

- 5) pH 5 - 9 범위에서는 주목할 만한 중금속이온 제거효율의 변화가 없어, 넓은 pH범위의 폐수처리에 이용이 가능하리라고 판단된다.
- 6) 컬럼실험 결과 Fe^{3+} 과 Pb^{2+} 은 50ml 유출시 각각 94.7%, 78.4% 의 높은 중금속이온 제거효율을 나타냈다.
- 7) 도금공장 폐수에 대한 중금속 제거효율은 Mn이 18.0~62.2%, Cd이 36.8~93.0%, Cu가 51.4~97.4%, Cr이 70.8~99.1%, Fe이 87.2~99.3%, Pb은 92.8~99.9%의 제거효율을 나타냈다.
- 8) 고농도의 중금속 함유 폐수처리에 수산폐기물인 갑오징어뼈를 이용한다면, 보다 저렴한 비용으로 높은 제거효율을 얻을 수 있으리라고 판단된다.
6. 정연규 외 2인, 활성화된 연탄재에 의한 카드뮴의 흡착, 한국폐기물학회지, Vol.2, No.1, 81-93, 1985
7. 김규연 외 2인, 복토재로서 연탄재와 토양의 중금속 흡착능에 관한 기초연구, 대한환경공학회지, Vol.16, No.25, 207-212, 1994
8. 이민규, 서근학, 제주송이(Scoria)를 이용한 중금속흡착에 관한 연구, 한국환경과학회지, Vol. 5, No.2, 195-201, 1996
9. 권이열 외 2인, 수중에서 갑오징어 Cu(II) Pb(II) 이온에 대한 흡착능, 한양대학교 환경과학연구소, Vol.14, 1993
10. 김양 외 3인, 포항산 천연 제올라이트와 합성 제올라이트에 의한 금속이온의 제거, 대한환경공학회지, Vol.18, No.5, 587-602, 1996
11. 임평, 김용욱, 중금속 폐수처리에 대한 Zeolite의 흡착효과(I), 한국수질보전학회지, Vol.5, No.2, 15-22, 1989
12. 도갑수 외 2인, 이온교환수지에 의한 중금속의 제거와 회수, 한국폐기물학회지, Vol.3, No.1, 29-38, 1990
13. 김종식, 하기룡, 가교이온 교환 전분에 의한 폐수중의 금속이온 제거 및 회수, 한국폐기물학회지, Vol.3, No.1, 29-38, 1986
14. 김평수, Chitin 및 Cellulose계 천연고분자 Chelates의 중금속이온 흡착특성에 관한 연구, 1987
15. 김근식, Chitosan을 이용한 도금폐수 처리에 관한 연구, 조선대학교 산업대학원 석사학위논문, 1995
16. 국립수산진흥원, 연근해 주요 어종의 생태와 어장, 수산기술지 14, 201-209, 1985
17. 北川陸夫, 活性炭處理技術 と 管理, 日本工業新聞社, 87, 1978

V. 참고문헌

1. 전수진, 유병태, Chitin, Chitosan, Cellulose 및 혼합 Bead의 중금속이온 흡착특성에 관한 연구, 대한위생학회지, Vol.10, No.2, 1-12, 1995
2. 박문숙, 양미경, 치거리에 의한 중금속 Cu(II), Pb(II), Cd(II)의 흡착능, 대한위생학회지, Vol. 12, No.1, 97-100, 1997
3. 권성한 외 3인, Chitosan Bead를 이용한 Cd 등의 중금속이온의 흡착제거, 대한위생학회지, Vol. 11, No.3, 21-27, 1996
4. 유정근 외 4인, 석탄회의 중금속 흡착제어 특성에 관한 연구, 대한환경공학회지, Vol.19, No.5, 651-660, 1997
5. 박수영 외 2인, 연탄재를 이용한 중금속 폐수의 처리, 한국폐기물학회지, Vol.9, No.2, 127-133, 1992