

廢棄된 海藻類를 利用한 납 이온의 吸着 特性

徐明順 · *金東秀

梨花女子大學校 環境學科

Adsorption Features of Lead Ion on Waste *Undaria pinnatifida*

Myung-Soon Seo and *Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

요 약

수산물 처리시 폐기물로 발생하는 *Undaria pinnatifida* 를 Pb^{2+} 가 함유된 폐수의 흡착처리시 흡착제로 활용하는 방안을 검토하였다. 성분분석 결과, *Undaria pinnatifida* 는 주로 탄화수소화합물로 구성되어 있었으며 비표면적이 상당히 높아 흡착제로서의 잠재적 활용도가 큰 것으로 파악되었다. *Undaria pinnatifida* 입자의 *Electrokinetic Potential* 은 pH 8 부근에서 음의 최대값을 보였으며 전 pH 범위에 걸쳐 음으로 하전되어 양이온의 흡착에 적합한 것으로 검토되었다. Pb^{2+} 는 실험조건에서 반응개시 수 분 이내에 대부분이 흡착되었으며 평형에 도달하는 시간은 약 30분 정도인 것으로 나타났다. 또한, *Undaria pinnatifida* 표면에 대한 Pb^{2+} 의 흡착은 Freundlich Isotherm 을 따르는 것으로 관찰되었으며 발열반응의 특성을 확인하였다. 산에 의한 흡착제의 전처리는 흡착능을 향상시켰으나 염기로 전처리할 경우에는 오히려 흡착능이 저하되었다. *Undaria pinnatifida* 표면에 존재하는 작용기들과 Pb^{2+} 와의 Organometallic Complex 형성이 Pb^{2+} 의 흡착에 주요하게 작용하는 것으로 파악되었으며, 경쟁적 흡착질의 존재, Ionic Strength 의 변화, 그리고 착화합물제가 수중에 공존할 경우 Pb^{2+} 의 흡착성이 상당한 영향을 받는 것으로 관찰되었다.

주제어: 생물흡착제, 미역, 폐수처리, 납이온, 공존물질

Abstract

Basic studies have been conducted regarding the attempt of the utilization of waste *Undaria pinnatifida* as an adsorbent for the adsorption treatment of lead-containing wastewater. *Undaria pinnatifida* was found to be chiefly composed of hydrocarbonaceous compounds and have a fairly high specific surface area, which suggesting the possibility of its application as a potential adsorbent. The electrokinetic potential of *Undaria pinnatifida* particles was observed to be negatively highest at around pH 8 and the fact that its electrokinetic potentials are negative at the whole pH range supported it might be an efficient adsorbent especially for cationic adsorbates. Under the experimental conditions, Pb^{2+} was found to mostly adsorb onto *Undaria pinnatifida* within a few minutes and reach the equilibrium in adsorption within ca. 30 minutes. The adsorption of Pb^{2+} was exothermic and explained well by the Freundlich model. Acidic pretreatment of *Undaria pinnatifida* enhanced its adsorption capacity for Pb^{2+} , however, the reverse was observed for alkaline pretreatment. The formation of organometallic complex between Pb^{2+} and some functional groups on the surface of *Undaria pinnatifida* was considered to be one of the main drives for adsorption. Finally, the adsorbability of Pb^{2+} was examined to be rather affected by several solution features such as the coexistence of other adsorbate, the variation of ionic strength, and the concentration of complexing agent.

Key words: bio-adsorbent, *Undaria pinnatifida*, wastewater treatment, lead ion, coexisting ionic species

* 2004년 5월 11일 접수, 2004년 8월 3일 수리

* E-mail: dongsu@ewha.ac.kr

1. 서 론

산업의 급속한 발전에 따라 다양한 성분의 오염물이 함유된 폐수가 다량으로 발생하고 있다.¹⁻²⁾ 이들 산업 폐수에 함유된 오염물들은 대부분의 경우 그 독성이 높을 뿐만 아니라 처리하기도 힘든 특징이 있어 각 산업 폐수의 성상에 따라 그에 합당한 처리법이 적용되어야 한다. 그런데, 이들 오염물은 크게 대별하여 유기성분과 무기성분으로 구분할 수 있으며, 실제적으로 무기성분의 대부분은 금속류가 차지하고 있는 것으로 고려될 수 있다. 이들 금속류는 폐수중 일반적으로 용해된 이온상태로 존재하고 있는 바, 이들 이온을 효과적으로 처리하는 여러 방안이 현재 제시되고 있다. 즉, 폐수의 pH 등을 조절하여 금속이온을 침전으로 제거하는 방안이나 유기용매를 사용하여 처리하는 용매추출법, 이온교환수지 등을 이용하여 금속이온과 오염성이 없거나 적은 이온을 대체시키는 이온교환법, 그리고 활성탄과 같은 흡착제로 금속을 흡착제거시키는 방법들이 적용되고 있다.³⁻⁵⁾

산업폐수중 무기성분의 상당부분을 차지하는 금속성분들 가운데 특히 환경에서 주목되고 있는 것들은 중금속 성분들이라고 할 수 있다. 그 중 특히 납은 산업적으로 다량으로 소비되는 성분으로 비단 산업공정에서뿐만 아니라 일반 생활환경에서도 빈번히 접촉되는 성분이라고 할 수 있다. 납이 함유된 폐수는 납의 제련 및 정련과정에서 많은 양이 발생되고 있으며 납이 소재로 활용되는 안료 및 염료 산업이나 축전지 제조공정, 그리고 배어링 제조 및 가솔린 첨가제 과정 등에서 폐수중에 함유되어 방출되고 있다.⁶⁻⁷⁾ 이러한 납을 처리하는 과정에는 현재 주로 증발법이나 전기분해 회수법, 그리고 폐수에 Alkaline 성분을 첨가하여 Hydroxide 형태로 침전하는 방법들이 적용되고 있는데 이들 공정의 운영상 높은 경비가 소요되거나 상황에 따른 제약이 많이 따르고 있다.⁸⁾ 특히, 화학적 침전법은 생성된 다량의 침전물 자체가 또 다른 형태의 오염물로 간주되고 있으므로 이에 대한 후처리가 필수적인 공정이라 할 수 있다. 이들 처리법에 비해 활성탄 등의 흡착제를 적용하는 흡착처리법은 공정운영이 비교적 간단할 뿐 아니라 폐수의 전후처리 또한 용이하게 수행될 수 있는 장점이 있다.⁹⁻¹⁰⁾ 그런데, 활성탄은 흡착효율은 높으나 제조 및 재생과정에서 적지 않은 경비가 소요되고 있으므로 경제적이기도 효과적인 흡착제 개발이 시급한 상황이라고 할 수 있다.

현재 폐수처리에 효과적으로 적용될 수 있는 흡착제로 주목받고 있는 것 가운데 하나로 생물흡착제(Bio-adsorbent)가 고려되어질 수 있다.¹¹⁻¹²⁾ 생물흡착제로서는 생화학 공정에서 발생한 미생물균이나 식품가공과정에서 폐기되는 식품원료들, 그리고 건축 및 가구원료로서의 목질 처리시 발생하는 잔류물 등 여러 물질들이 활용대상으로 간주되고 있는 바,¹³⁻¹⁵⁾ 기본적으로 값이 저렴하고 흡착제로서의 효율이 높을 뿐 아니라 입수가 용이해야 하는 등의 성질이 구비될 필요가 있다.

본 연구에서는 현재 수산물 가공 공정에서 폐기물 형태로 다량으로 발생하는 *Undaria pinnatifida* 를 납이온이 함유된 폐수처리시 흡착제로 적용하는 방안을 상정하여 이에 대한 기초연구를 수행하였다. 흡착제의 물성을 분석하고 이에 근거하여 납이 흡착함에 따른 흡착제 표면의 변화로부터 흡착제와 흡착질간의 반응메카니즘을 제시하고자 하였다. 또한, 흡착반응에 미치는 온도의 영향을 고려하여 반응의 엔탈피를 산정하였으며 폐수 중 납이온과 공존할 가능성이 높은 이온들의 흡착반응에 미치는 작용을 검토하였다. 그리고, 흡착의 평형론적인 고찰을 통해 Isotherm 을 작성하고 이로부터 납이온의 흡착특성을 파악하고자 하였다. 본 연구에서 수행된 이러한 자료들은 *Undaria pinnatifida* 과 같은 폐기된 자원을 폐수처리 등에 효과적으로 사용하고자 하는데 의의가 있을 뿐 아니라 폐자원의 재활용적인 면에 있어서도 의미있는 자료를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 전처리

전남 완도군에서 채취된 *Undaria pinnatifida* 를 염분을 제거하기 위해 24시간 이상 증류수에서 교반한 뒤, 다시 증류수로 수회 세척한 다음 물기를 제거하기 위해 48시간 자연 건조시켰다. 이를 다시 수분을 완전히 제거하기 위해 105°C 오븐에서 24시간 건조하였다. 건조된 *Undaria pinnatifida* 는 질소가스(>99.99% Pure) 로 충전된 데시케이터내에 보관하여 오염을 최소화하고자 하였다. 흡착실험에 사용할 흡착제를 준비하기 위해 매회 소량의 시료를 Ball Mill 로 분쇄한 다음, 입자의 크기가 300 μm 이하인 것을 회수하여 흡착제로 사용하였다. 그리고, 역시 동일한 크기의 흡착제를 시료로 사용하여 *Undaria pinnatifida* 의 Electrokinetic Potential을 측정하였다(Zeta Meter Co., Model 3.0+).

2.2. 흡착제의 표면적

일반적으로 흡착제의 흡착능은 이의 표면적에 크게 영향을 받는 바, 본 연구에서는 *Undaria pinnatifida* 의 표면적을 파악하기 위해 Ethylene Glycol Monoethyl Ether(CH₂OHCH₂OC₄H₉, 99% Pure, Junsei Chemical Co.)를 이용하여 그 표면적을 측정하였다. 흡착제로 사용된 시료를 약 1g 정도 준비한 다음, 이를 P₂O₅를 흡습제로 한 진공데시케이터 내에서 5시간 이상 진공펌프로 공기를 뽑아내며 건조시켰다. 이렇게 건조된 시료의 무게를 정확히 측정한 다음, 이 시료에 Ethylene Glycol Monoethyl Ether를 첨가하여 충분히 적시게 한 후 CaCl₂를 흡습제로 한 진공데시케이터 내에서 계속 진공건조시키며 그 무게 변화를 측정하였다. 흡착제와 Ethylene Glycol Monoethyl Ether 혼합물의 무게 변화가 더 이상 관찰되지 않을 때까지 건조시킨 후 다음 식에 의해 흡착제의 표면적을 산출하였다.¹⁶⁾

$$A = W_g / (W_s \times 0.000286) \quad (1)$$

여기서, A는 흡착제의 비표면적(m²/g), W_g는 시료의 표면에 잔존하는 Ethylene Glycol Monoethyl Ether의 무게(g), 그리고 W_s는 P₂O₅로 건조된 시료의 무게(g)를 의미하며 상수 0.000286은 g/m²의 단위를 갖는다.

2.3. 흡착실험

납이온이 함유된 폐수는 Pb(NO₃)₂(>99.9% Pure, Fisher Co.)를 사용하여 인공적으로 조제하였다. 흡착실험에 사용될 납폐수를 3차 증류수(>18 MΩ)를 이용하여 Pb²⁺의 농도로 1000 mg/L의 Stock Solution을 조제한 다음, 이를 일정한 농도로 (50~200 mg/L) 희석하여 사용하였으며 온도에 따른 *Undaria pinnatifida*의 흡착능의 변화를 알아보기 위하여 반응온도를 25~45°C로 조절하였다. 그리고, pH에 따른 납이온의 형태변화를 고려하여 모든 실험은 pH 4의 조건에서 수행하였다. 흡착실험은 우선 100 mL의 삼각플라스크에 폐수 50 mL를 채운 다음, 준비된 *Undaria pinnatifida*를 0.1g을 투입한 후 일정한 온도로 조절된 Shaking Incubator (Vision Scientific Co., Model K.M.C. 8480s)에서 150 rpm의 속도로 교반하여 흡착시켰다.

산 및 염기로 전처리하였을 경우의 Pb²⁺에 대한 *Undaria pinnatifida*의 흡착능의 변화를 검토하기 위해 0.1 M의 HNO₃ 및 0.1 M의 NaOH 용액을 100 mL 삼각플라스크에 각각 50 mL를 채운 후 300 μm 이하의 흡착제를 0.1 g 투입하여 24시간 동안 교반한 다음,

이를 여과 및 세척하고 24시간 건조시킨 뒤 흡착실험에 사용하였다.

Pb²⁺의 흡착에 미치는 다른 중금속 이온의 영향을 알아보기 위해 Cd(NO₃)₂ · 4H₂O(>99.9% Pure, Fisher Co.)를 이용하여 Cd²⁺가 함유된 용액을 제조하였다. 위에서 언급된 방법으로 제조된 납폐수 (100 mg/L) 50 mL를 100 mL 삼각플라스크에 준비한 후 여기에 Cd(NO₃)₂ · 4H₂O를 Cd²⁺의 농도로 100~300 mg/L가 되게끔 투입하고 이를 완전히 용해시켰다. 이 용액에 준비된 흡착제를 0.1 g 넣은 후, 25°C로 조절된 Shaking Incubator 내에서 150 rpm으로 교반하였다. 또한, 납이온의 흡착에 미치는 폐수의 Ionic Strength의 영향과 착화합물제의 영향을 각각 파악하기 위해 KNO₃ (Aldrich Co.)와 Nitritoltriactic Acid (N(CH₂COOH)₃, Merck Co.)를 일정한 농도로 첨가한 폐수에 대해서도 흡착실험을 수행하였다.

2.4. 분석

흡착제로 사용된 *Undaria pinnatifida*의 성분을 분석하기 위해 Elemental Analyzer (FLASH, EA 1110)를 이용하여 그 성분원소들을 분석하였으며, 흡착에 관여하는 Chemical Bonding의 특성을 검토하기 위해 FT-IR (Jasco, 300E) 분석을 수행하였다. FT-IR 분석시에는 Window로 고순도 Ge Crystal을 이용하였으며 *Undaria pinnatifida*는 흡착제로 준비한 크기의 시료를 사용하였다. 흡착실험시 용액에 잔존하고 있는 Pb²⁺의 농도를 측정하기 위해 각 실험 조건에 따른 흡착반응 후에 여과한 용액을 필요에 따라 적절한 농도범위로 희석한 후, 이를 Atomic Absorption Spectroscopy (Perkin Elmer Co., ANALYST 100)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 물성

흡착제로 사용된 *Undaria pinnatifida*의 성분들 가운데 C와 H, 그리고 N 및 S의 함량은 Table 1에 제시된 정도의 양인 것으로 파악되었다. 즉, 해조류인 *Undaria pinnatifida*는 그 상당량이 탄수화물계의 유기물로 구성되어 있는 것으로 나타났으며 질소도 적지 않게 함유되어 있었다. 이들 성분 이외에 각종 무기물 및 산소도 상당량 함유되어 있을 것으로 추정된다. 또한, Ethylene Glycol Monoethyl Ether의 흡착에 의해 산정된 흡착제의 비표면적은 약 54.3 m²/g 정도인 것으로

Table 1. The contents of several elements in *Undaria pinnatifida* used in the experiment.

Elemental Species	C	H	N	S
Content (wt.%)	42.365±0.3	6.141±0.1	5.025±0.2	0.823±0.2

파악되었는데, 이는 통상적으로 흡착제로 사용되는 활성탄에 비하면 그 값이 낮은 편이나 동일한 크기의 많은 무기물에 비해서는 매우 높은 비표면적을 보이는 것으로 관찰되었다. 또한, *Undaria pinnatifida* 는 유기물적 특성에 의해 유기물계 흡착질에 대해 Partitioning 등의 작용으로 효과적으로 흡착이 일어날 것임을 예상할 수 있고 금속 이온 등에 대해서도 흡착제 표면의 작용기와의 착화합물 형성 등에 의해 흡착이 형성될 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 1은 pH에 따른 *Undaria pinnatifida* 의 Electrokinetic Potential의 변화를 측정된 결과이다. 강산성의 조건에서는 Potential이 거의 0에 가까운 값을 보이고 있으며 pH가 높아짐에 따라 *Undaria pinnatifida* 표면의 전하는 점차 음의 방향으로 증가하는 경향을 보이는 것으로 나타났다. pH 8의 조건에서 약 -80 mV 정도로 최대값을 보인 후, 그 이상의 pH에 대해서는 다시 감소하는 추세를 관찰되었다. 이렇게 pH가 상승함에 따라 흡착제의 표면이 점차 큰 음의 Potential을 띠는 것은 수중의 OH⁻ 이온의 농도가 증가하여 이의 흡착에 의한 현상으로 해석할 수 있다. 실제로 OH⁻ 이온은

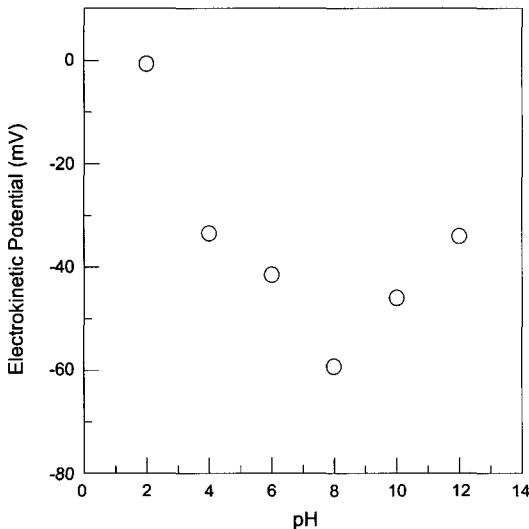


Fig. 1. Change of the electrokinetic potential of *Undaria pinnatifida* according to pH.

H⁺에 비해 그 크기가 큰 관계로 수화정도가 작아 수중에서 Solid Phase의 표면에 대한 흡착성이 높은 것으로 알려져 있다. pH 8을 정점으로 pH가 그보다 높아질 때 Potential의 절대값이 다시 감소하는 것은 *Undaria pinnatifida* 표면에 대한 전기이중층의 압축에 의한 결과로 사료된다. 본 연구에서 흡착조건으로 설정한 pH 4에서 흡착제의 표면이 음으로 하전되어 있음은 양이온인 Pb²⁺의 흡착에 유리한 조건으로 생각할 수 있다.

3.2. 흡착 특성

Fig. 2는 Pb²⁺의 초기 농도별 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰한 결과이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 흡착제 표면에 대한 Pb²⁺의 흡착은 반응이 시작된 후 급속히 진행되어 초기량의 대부분이 수 분 이내에 흡착되는 것으로 파악되었으며 (0~0.5분 범위의 표시), 그 후 서서히 반응이 진행되어 약 30분 후에는 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 이렇게 Pb²⁺에 대한 *Undaria pinnatifida*의 흡착반응이 신속히 진행되는 것은 흡착제의 비표면적이 상대적으로 높을 뿐 아니라 그

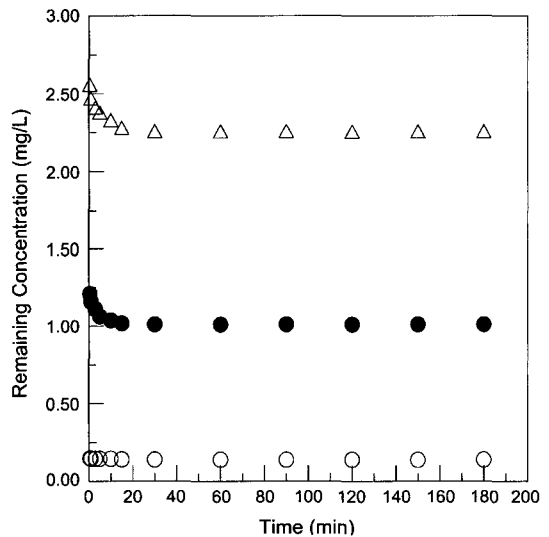


Fig. 2. Time courses of the remaining concentration of Pb²⁺ for its different initial concentrations (○; 50 mg/L, ●; 100 mg/L, △; 200 mg/L, pH 4, 25°C).

표면에서의 여러 작용기 등의 존재로 인해 금속이온의 흡착이 원활히 진행됨으로 인한 결과로 사료된다.

흡착반응의 메커니즘을 규명하는 방법 가운데 하나로 Adsorption Isotherm 을 이용하는 방안을 고려할 수 있는 바, 본 연구에서는 Fig. 2 에 제시된 Pb^{2+} 의 평형 흡착에 대해 Freundlich Adsorption Isotherm 을 적용하여 검토하였다.¹⁷⁾ Freundlich Isotherm 은 다음 식 (2) 로 표현되며,

$$q = K_d \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서, q 와 C_e 는 각각 평형상태에서의 단위 흡착제량당 흡착된 흡착질의 양 및 흡착질의 농도를 의미하며, K_d 와 n 은 실험상수이다. 위의 식의 양변을 로그를 취하면 (3) 식이 얻어지고, 따라서 $\ln q$ vs. $\ln C_e$ 를 Plot 하여 회귀직선으로 표현하였을 때 그 기울기와 절편은 각각 $1/n$ 및 $\ln K_d$ 가 된다(Fig. 3).

$$\ln q = \ln K_d + (1/n) \times \ln C_e \quad (3)$$

본문에 나타내지는 않았으나 Pb^{2+} 의 평형흡착을 Langmuir Isotherm 에 대해서도 검토한 결과, 이의 회귀직선의 결정계수는 약 0.773 정도로 Freundlich Isotherm 에 비하여 그 상관성이 떨어지는 것으로 파악되었다. 따라서, *Undaria pinnatifida* 에 대한 납이온의 흡착은 Monolayer Coverage 형태의 흡착이 아니라 흡착제 표면에서 활성화된 흡착장소에의 다층구조 흡착과 비활성화된 흡착장소가 혼합되어있는 형태로 이뤄짐을

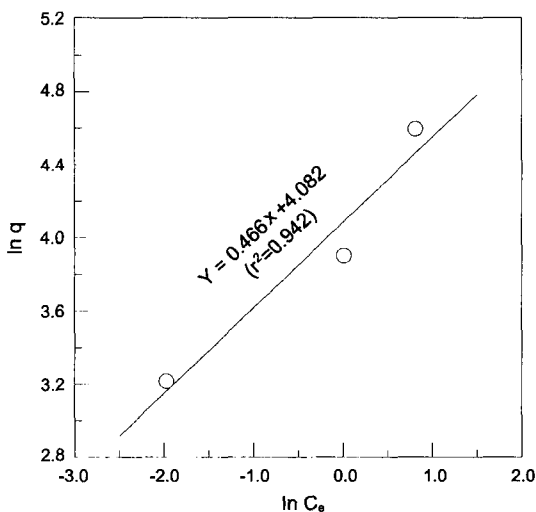


Fig. 3. Freundlich isotherm for the adsorption of Pb^{2+} on *Undaria pinnatifida* at 25°C.

파악할 수 있었다.

흡착반응을 포함한 대부분의 물리화학적 반응에 있어 평형상태에 영향을 주는 대표적인 변수가 온도라고 할 수 있다. 이는 흡착을 이용한 폐수처리시 폐수의 온도에 따라 흡착의 양상이 다르게 나타날 수 있음으로 인해 공정의 설계 및 건설에 있어서도 필수적으로 고려되어야 할 요소라고 할 수 있다. 온도에 따른 Pb^{2+} 의 시간별 흡착변화를 검토한 Fig. 4 의 결과를 살펴볼 때 흡착반응의 평형상수는 각 온도에서 다르게 관찰되고 있는 바, 이는 본 연구에서 검토하고 있는 흡착반응이 온도의 함수임을 의미하는 것으로 해석할 수 있다. 이를 열역학적 관점에서 좀 더 체계적으로 검토하기 위해 Fig. 4 에 제시된 실험결과에 근거하여 *Undaria pinnatifida* 표면에서의 Pb^{2+} 흡착반응에 수반되는 반응열을 구하고자 하였다. 우선적으로 각 온도에서의 반응의 평형상수는 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$K = C_{ad}/C_e \quad (4)$$

여기서, C_{ad} 와 C_e 는 각각 평형상태에서 흡착제에 흡착된 Pb^{2+} 의 농도와 용액중에 잔존하는 Pb^{2+} 의 농도를 의미하며, C_{ad} 는 흡착질의 초기농도에서 C_e 를 뺀 $C_i - C_e$ 로 대체될 수 있다. 각 온도에서 산정된 K 를 다음의 온도와 평형상수와의 상관관계를 나타내는 van't Hoff Equation¹⁸⁾ (식 (5)) 에 대입하여 $1/T$ 의 변화에 따른 $\ln K$ 의 변화율로부터 표준상태에서의 흡착반응의

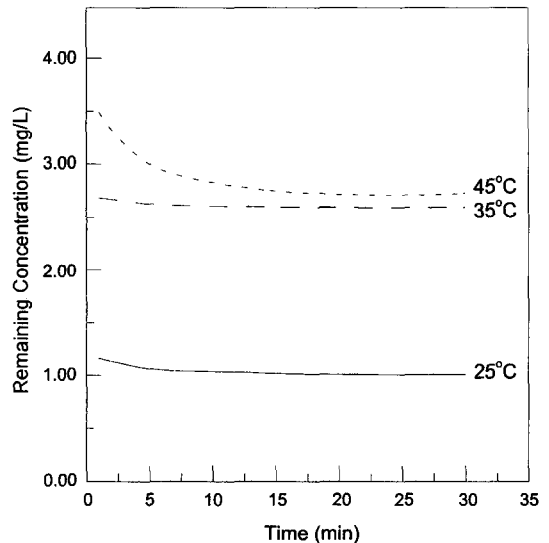


Fig. 4. Variations of the remaining concentration of Pb^{2+} according to adsorption time for different temperatures (initial concentration of Pb^{2+} ; 100 mg/L, pH 4).

엔탈피 변화인 ΔH° 를 산정할 수 있는 바, 본 연구에서의 흡착반응의 경우 그 값이 약 -29.65 kJ/mol 정도인 것으로 파악되었다. 즉, Pb^{2+} 의 *Undaria pinnatifida* 에 대한 흡착반응은 발열반응으로 온도가 상승할수록 흡착은 상대적으로 덜 진행됨을 의미하므로 효과적인 흡착 처리를 위해서는 폐수의 온도를 하강시키는 조치가 필요할 것으로 사료된다.

$$d \ln K / d(1/T) = -\Delta H^\circ / R \quad (5)$$

3.3. FT-IR 분석

Undaria pinnatifida 표면에 Pb^{2+} 가 흡착함에 따른 흡착제 표면구조의 변화를 관찰하기 위해 흡착질의 흡착 전후의 FT-IR 스펙트럼의 변화를 관찰하였다(Fig. 5). Pb^{2+} 가 흡착되기 전의 *Undaria pinnatifida* 스펙트럼은 전반적으로 $960\sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ 와 $2800\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 의 Wavenumber 영역에서 흡수밴드를 나타내고 있는데, 이들은 각각 $-\text{SH}-$ 와 $-\text{SO}-$, 그리고 $\text{HN}=\text{C}(\text{O}-\text{R})_2-$ 등의 S 및 N 이 포함된 작용기에 의한 흡수와 CH_3- , $\text{CH}_3-(\text{C}=\text{O})-$, $-\text{CH}_2-$, 그리고 $-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})-$ 등과 같은 Alkyl Group 작용기의 존재로 인해 관찰된 흡수밴드들로 사료된다.¹⁹⁾ Pb^{2+} 가 흡착함에 따라 이 두 영역에서의 흡수밴드들이 상당히 변화됨을 알 수 있는 바, 이는 Pb^{2+} 의 흡착에 이들 작용기가 관계하는 것으로 해석할 수 있다. 즉, *Undaria pinnatifida* 표면에 존재하

는 여러 작용기와 Pb^{2+} 와의 Organometallic Complex 형성에 의해 Pb^{2+} 가 효과적으로 흡착되는 것으로 고려할 수 있다. Twardowska 등은 수중에서 금속이온의 흡착성에 미치는 표면착화합물의 영향에 대해 보고하였으며,²⁰⁾ 이와 관련하여 Pb^{2+} 의 흡착반응에 대한 표면유기물의 작용에 대해서도 연구결과들이 제시된 바 있다.²¹⁻²²⁾ Fig. 5의 결과에서 특히 $960\sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ Wavenumber 영역에서 관찰된 S 를 포함하는 작용기에 의한 Pb^{2+} 의 흡착성에 대한 영향은 상당히 클 것이라 예상되는데, 이는 Pb^{2+} 가 선천적으로 S 와의 반응성이 높음으로 인해 방연 광과 같은 납의 주된 광물이 Sulfide 형태로 존재하는데에서도 그 이유를 파악할 수 있다.

3.4. 전처리의 영향

Fig. 6은 염기 및 산의 전처리에 의해 *Undaria pinnatifida* 의 흡착능이 영향을 받는 양상을 검토한 결과를 나타낸 것이다. 점선으로 표시된 전처리하지 않은 경우에 비해 산으로 처리한 경우에는 *Undaria pinnatifida* 의 흡착능이 향상된 것을 관찰할 수 있으며 Pb^{2+} 의 흡착 또한 상대적으로 짧은 시간내에 평형에 도달하는 것으로 파악되었다. 이는 산으로 처리할 경우 흡착제의 조직이 변화되어 그 표면적이 변화함으로 인한 결과로 사료되는 바, 실제로 산으로 처리된 *Undaria pinnatifida* 의 표면적을 Ethylene Glycol Monoethyl

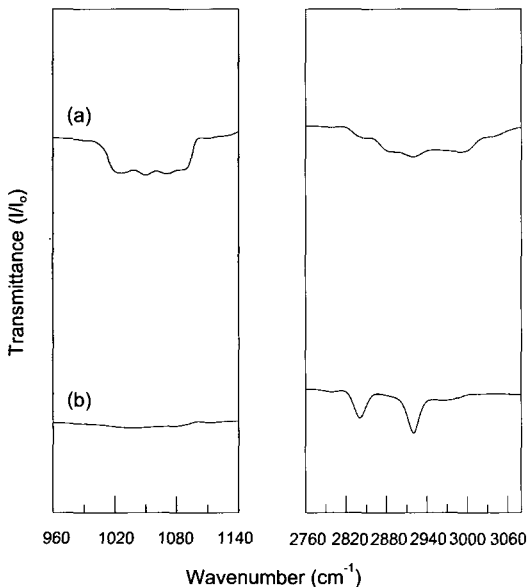


Fig. 5. FT-IR spectra of *Undaria pinnatifida* before (a) and after the adsorption of lead ion (b).

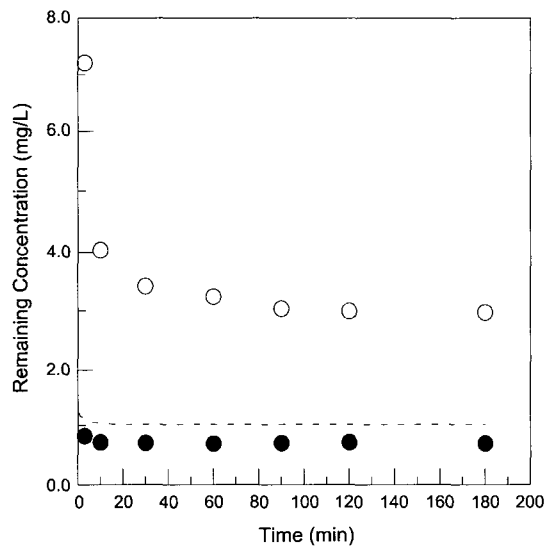


Fig. 6. Variations of the remaining concentration of Pb^{2+} according to adsorption time for alkali-treated (○) and acid-treated adsorbent (●) (initial concentration of Pb^{2+} ; 100 mg/L , pH 4).

Ether 의 흡착에 의해 측정된 결과 비표면적이 약 20% 정도 상승하는 것으로 관찰되었다. 따라서, *Undaria pinnatifida* 에 의한 Pb^{2+} 의 흡착처리시 그 배출농도 수준을 엄격히 조절할 필요가 있을 경우 이러한 전처리가 효과적일 것이라 사료된다. 이러한 산처리의 효과와는 반대로 염기로 처리한 경우에는 오히려 흡착제의 흡착능이 감소하는 것으로 나타났다. 즉, 전처리되지 않은 흡착제에 대해서는 Pb^{2+} 의 흡착이 반응개시 30분 후에 평형에 도달하였으나 염기로 처리된 경우에는 평형에 도달하는데 소요되는 시간이 수 배 이상 증가되는 것으로 관찰되었으며 그 흡착량 또한 저감되는 것으로 조사되었다. 염기처리된 흡착제의 경우 그 표면적은 산처리의 경우와는 달리 처리되지 않은 경우와 거의 유사한 값으로 관찰된 바, 이러한 흡착능의 감소는 흡착제의 비표면적의 변화에 의한 결과는 아닌 것으로 사료된다.

염기처리에 따른 *Undaria pinnatifida* 의 흡착능의 변화에 대한 원인은 현재로서는 알 수 없으나 아마도 부분적으로는 흡착제의 표면에서 일어나는 OH^- 와 Pb^{2+} 간의 착화합물 형성반응에 기인하는 것이 아닌가 사료된다. 실제 염기로 처리된 흡착제 표면에는 OH^- 기가 존재할 것으로 예상할 수 있으며, 흡착과정에서 이러한 OH^- 와 Pb^{2+} 가 반응하여 $Pb_4(OH)_4^{4+}$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$, $Pb_6(OH)_8^{4+}$, 혹은 $Pb_6O(OH)_6^{4+}$ 등과 같은 Polynuclear Hydroxocomplex²³⁾ 들이 형성됨으로써 흡착질의 용해도가 증가하여 흡착이 저감될 수 있을 것으로 추정된다. 즉, 염기처리시 OH^- 작용기는 흡착질의 표면에서 화학적으로 결합하지 않은 상태로 존재하고 있으며 이러한 상태에서 Pb^{2+} 와 반응하여 여러 형태의 Hydroxocomplex 를 형성함으로써 흡착제의 흡착능을 감소시키는 것으로 사료되는 바, 추후 이에 대한 심도있는 연구가 수행될 필요가 있을 것으로 생각된다.

3.5. 공존물질의 영향

Pb^{2+} 의 흡착에 미치는 수중 공존물질들의 영향을 파악하기 위해 여러 조건에서 흡착질의 평형흡착량을 조

사하였다. Table 2 는 pH 4 및 25°C 의 조건에서 초기농도 100 mg/L 인 Pb^{2+} 의 흡착이 평형에 도달한 후 그 잔존 농도를 각 조건별로 정리하여 나타낸 것이다. 평형흡착시간은 3시간으로 상정하였다. 우선 Pb^{2+} 가 Cd^{2+} 와 공존하는 경우에는 Cd^{2+} 의 농도가 증가함에 따라 점차 그 흡착량이 감소함을 알 수 있는데, 이는 한정된 흡착제의 표면에 대해 Pb^{2+} 가 Cd^{2+} 와 경쟁적으로 흡착함으로써 나타난 현상이라 할 수 있다. 실제로 많은 산업공정에서 Pb^{2+} 는 여러 종류의 중금속 이온들과 공존한 상태로 배출될 수 있으며, 이 경우 흡착처리에 의한 Pb^{2+} 의 제거율은 실험결과와 같이 감소될 수 있다. 따라서, 이러한 사항을 고려하여 경쟁적 흡착질이 공존할 경우 흡착제의 양을 증가시키거나 적절한 전처리 등을 통하여 목적 흡착질의 제거효율을 향상시킬 필요가 있을 것으로 사료되며, 또한 동일한 종류의 흡착제에 대한 각 흡착질들의 선택적 흡착성을 고려하여 공정을 디자인할 필요가 있으리라 생각된다.

Pb^{2+} 가 포함된 폐수에는 경쟁적 흡착을 하는 이온들 이외에 흡착제 표면에 흡착하지는 않으나 폐수의 Ionic Strength 에 영향을 미치는 이온종들이 존재할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 이온종으로 K^+ 및 NO_3^- 을 상정하여 이의 Pb^{2+} 흡착에 대한 영향을 검토하였다. 실제로 K^+ 와 NO_3^- 는 수중에서 Hydration 정도가 가장 큰 이온들이므로 이의 *Undaria pinnatifida* 표면에 대한 흡착량은 무시할 수 있을 것으로 판단된다. Table 2 의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 용액의 Ionic Strength 가 증가됨에 따라 흡착질의 평형흡착량은 줄어드는 것으로 관찰되었다. 이러한 경향은 용액의 Ionic Strength 의 상승이 흡착제 표면의 전하가 미치는 범위를 축소시킴으로 인한 결과로 고려할 수 있다. 즉, 흡착에 따른 Gibbs Free Energy 의 변화는 다음과 같이 Intrinsic Factor 와 Coulombic Factor 로 구분할 수 있는데,

$$\Delta G_{adsorption} = \Delta G_{intrinsic} + \Delta G_{coulombic} \tag{6}$$

Pb^{2+} 와 *Undaria pinnatifida* 표면간의 Intrinsic Factor

Table 2. The equilibrium concentrations of Pb^{2+} after adsorption for different solution conditions.

Cd ²⁺		Ionic Strength		Nitrilotriacetic Acid	
Conc. (mg/L)	Conc. of Pb ²⁺ (mg/L)	μ	Conc. of Pb ²⁺ (mg/L)	Conc. (mg/L)	Conc. of Pb ²⁺ (mg/L)
100	5.42	1×10 ⁻³	7.29	1×10 ⁻⁴	2.84
		3×10 ⁻⁴	3.35	1×10 ⁻⁴	4.88
200	8.39	1×10 ⁻⁵	2.76	5×10 ⁻⁴	5.69
				7×10 ⁻⁴	8.77
300	15.51	1×10 ⁻⁶	1.82	9×10 ⁻⁴	11.26

는 Ionic Strength의 영향을 받지 않으므로 고정된 값을 가지는 반면, Coulombic Factor는 이의 크기에 따라 그 값이 달라지게 될 것으로 간주할 수 있다. 즉, $\Delta G_{\text{Coulombic}}$ 는 $-zF\psi_0$ 로 표현할 수 있는 바, 여기서 z 는 흡착질의 전하가이며 F 는 Faraday 상수, 그리고 ψ_0 는 흡착제의 Surface Potential을 의미한다. 그런데, 수중에서 고체/액체 계면간의 반응에 있어 많은 경우 ψ_0 는 Electrokinetic Potential (ξ -potential)로 대체될 수 있으므로 $\Delta G_{\text{Coulombic}}$ 는 $-zF\xi$ 로 바꾸어 나타낼 수 있다. KNO_3 의 농도가 증가함에 따라 용액의 Ionic Strength는 상승하고 이의 결과로 전기이중층의 압축이 일어나 ξ -potential은 작아지게 된다. 따라서, $\Delta G_{\text{Coulombic}}$ 의 값은 감소하게 되며 궁극적으로 $\Delta G_{\text{Adsorption}}$ 의 절대값이 작아지게 되어 Pb^{2+} 의 흡착은 줄어드는 것으로 생각할 수 있다. 실제로 흡착조건인 pH 4에서 Ionic Strength가 1×10^{-4} 일 때 *Undaria pinnatifida* 입자의 ξ -potential은 약 -17.2 mV 정도로 감소되는 것을 관찰할 수 있었는데, 현상적으로는 이러한 ξ -potential의 감소가 흡착제와 Pb^{2+} 간의 정전기적 인력의 약화를 초래하여 Pb^{2+} 의 흡착량이 저하되는 것으로 해석할 수 있다.

용존 상태로 존재하는 착화합물체는 Pb^{2+} 와 같은 금속이온들과 안정한 착체를 형성하여 이들의 흡착에 영향을 미칠 수 있다. 여러 공정에서 이들 착화합물체는 세제중의 Builder나 방청제, 혹은 반응보조제로서 사용되고 있으며 그 소비량도 점차 증가되어가고 있는 추세이다. Table 2에 착화합물체를 가운데 특히 세제의 Builder로 많이 사용되고 있는 Nitrilotriacetic Acid가 Pb^{2+} 의 흡착에 미치는 영향을 조사한 결과를 나타내었다. 이로부터, Nitrilotriacetic Acid가 Pb^{2+} 와 공존할 경우 이의 흡착성을 감소시키며 그 정도는 착화합물체의 농도가 증가함에 따라 더욱 커지는 것을 파악할 수 있다. 이는 앞서 언급한 OH^- 와 Pb^{2+} 간의 반응에 의한 Hydroxocomplex의 형성이 흡착질의 흡착을 저하시키는 것과 유사한 현상으로 해석할 수 있으며, 이러한 점들을 고려하여 공존물질의 성상 및 농도에 따른 흡착공정의 적절한 설계와 운영이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

수산물 가공 과정에서 상당량 폐기되는 *Undaria pinnatifida*를 Pb^{2+} 가 함유된 폐수를 흡착처리하는 공정에서의 흡착제로 활용하는 방법에 대해 검토한 결과

다음의 결론들을 도출하였다.

1. *Undaria pinnatifida*는 그 조성의 상당량이 탄수화물계의 유기물로 구성되어 있는 것으로 나타났으며 $300 \mu\text{m}$ 이하 입자크기의 비표면적이 $54.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도로 상당히 높아 흡착제로서의 잠재적 활용도가 큰 것으로 파악되었다.

2. pH에 따른 흡착제의 Electrokinetic Potential의 변화를 관찰한 결과, pH 8 부근에서 약 -80 mV 정도의 값을 보였으며 pH가 낮아지거나 높아짐에 따라 그 절대값은 점차 감소하는 것으로 나타났다.

3. 검토된 농도조건에서 Pb^{2+} 는 그 초기량의 대부분이 반응개시 수 분 이내에 흡착되는 것으로 조사되었으며 약 30분 후에는 평형에 도달되는 것으로 파악되었다. 또한, Pb^{2+} 의 흡착은 Langmuir Isotherm 보다는 Freundlich Isotherm에 더 큰 상관성을 보여 다층구조 흡착과 활성장소에 대한 선택적 흡착의 양상이 관찰되었다.

4. *Undaria pinnatifida* 표면에서의 Pb^{2+} 의 흡착은 발열 반응의 특성을 지니는 것으로 나타났으며 Pb^{2+} 의 흡착에 따른 흡착제 표면구조의 변화를 FT-IR Spectroscopy로 분석한 결과, S와 N을 포함한 작용기들 및 Alkyl Group 등이 Pb^{2+} 와 Organometallic Complex를 형성함으로써 흡착이 조장되는 것으로 검토되었다.

5. 산에 의한 *Undaria pinnatifida*의 전처리는 그 흡착능을 향상시키는 것으로 관찰되었으나, 염기에 의한 전처리는 오히려 흡착능을 감소시키는 것으로 검토되었다. 또한, 경쟁적 흡착에 의해 Pb^{2+} 의 흡착성은 저하되었으며 Ionic Strength가 커질수록, 그리고 공존하는 착화합물체의 양이 증가할수록 흡착질의 평형흡착량은 감소하는 것으로 파악되었다.

참고문헌

1. Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P. and Robens, E., 2004: Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, **56**, pp. 91-106.
2. Chen, F., Shue, M. and Chen, T., 2004: Evolution on estrogenicity and oxidative hepatotoxicity of fossil fuel industrial wastewater before and after the powdered activated carbon treatment, *Chemosphere*, **55**, pp. 1377-1385.
3. Wang, Y. and Reardon, E. J., 2001: A siderite/limestone reactor to remove arsenic and cadmium from wastewaters, *Applied Geochemistry*, **16**, pp. 1241-1249.

4. Kang, S., Lee, J., Moon, S. and Kim, K., 2004: Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater, *Chemosphere*, **56**, pp. 141-147.
5. Ferreira, S. L. C., Andrade, H. M. C. and dos Santos, H. C., 2004: Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of the adsorption of the molybdenum(VI)-calmagite complex onto active carbon, *J. of Colloid and Interface Science*, **270**, pp. 276-280.
6. Sekhar, K. C., Kamala, C. T., Chary, N. S., Sastry, A. R. K., Rao, T. N. and Vairamani, M., 2004: Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass, *J. of Hazardous Materials*, **B108**, pp. 111-117.
7. Gupta, V. K. and Ali, I., 2004: Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste, *J. of Colloid and Interface Science*, **271**, pp. 321-328.
8. Guo, G. Chen, Y. and Ying, W., 2004: Thermal, spectroscopic and X-ray diffractonal analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values, *Materials Chemistry and Physics*, **84**, pp. 308-314.
9. Bishnoi, N. R., Bajaj, M., Sharma, N. and Gupta, A., 2004: Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina, *Bioresource Technology*, **91**, pp. 305-307.
10. Li, Y. H., Lee, C. W. and Gullett, B. K., 2003: Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption, *Fuel*, **82**, pp. 451-457.
11. Jianlong, W., Xinmin, Z., Decai, D. and Ding, Z., 2001: Bioadsorption of lead(II) from aqueous solution by fungal biomass of *Aspergillus niger*, *J. of Biotechnology*, **87**, pp. 273-277.
12. Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M. A. and Moreno-Castilla, C., 2003: Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solution, *Carbon*, **41**, pp. 323-330.
13. Ajmal, M., Rao, A. K. R., Rais, A. and Jamel, A., 2000: Adsorption studies on *Citrus reticulata*: removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater, *J. of Hazardous Materials*, **B79**, pp. 117-131.
14. Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N. and Stentiford, E., 2000: Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass, *Bioresource Technology*, **75**, pp. 157-161.
15. Valls, M., de Lorenzo, V., Gonzalez-Duarte, R. and Atrian, S., 2000: Engineering outer-membrane proteins in *Pseudomonas putida* for enhanced heavy-metal bioadsorption, *J. of Inorganic Biochemistry*, **79**, pp. 219-223.
16. Sparks, D. L., 1995: "Environmental Soil Chemistry", p. 42, Academic Press, San Diego.
17. Balci, S., 2004: Nature of ammonium ion adsorption by sepiolite: analysis of equilibrium data with several isotherms, *Water Research*, **38**, pp. 1129-1138.
18. Atkins, P. W., 1995: "Physical Chemistry", 5th Ed., pp. 285-286, Oxford University Press, Oxford.
19. Skoog, D. A. and Leary, J. J., 1992: "Principles of Instrumental Analysis", 4th Ed., pp. 277-279, Saunders College Publishing, Fort Worth.
20. Twardowska, I. and Kyziol, J., 2003: Sorption of metals onto natural organic matter as a function of complexation and adsorbent-adsorbate contact mode, *Environment International*, **28**, pp. 783-791.
21. dos Santos, M. M. C., Vilhena, M. F. and Goncalves, M. L. S., 2001: Interaction of lead(II) with sediment particles: a mercury microelectrode study, *Analytica Chimica Acta*, **441**, pp. 191-200.
22. Cecconi, F., Chilardi, C. A., Midollini, S. and Orlandini, A., 2003: A new lead(II) inorganic-organic hybrid of the P,P'-diphenylmethylenediphosphinate ligand: synthesis and X-ray characterization of the $[\text{Pb}(\text{CH}_2(\text{P}(\text{Ph})\text{O}_2)_2)]$ complex, *Inorganic chemistry communications*, **6**, pp. 546-546.
23. Greenwood, N. N. and Earnshar, A., 1990: "Chemistry of the Elements", p. 458, Pergamon Press, Oxford.

徐 明 順



• 현재 이화여자대학교 환경공학과 재학중

金 東 秀

• 현재 이화여자대학교 환경공학과 교수
• 본 학회지 제10권3호 참조