

췍을 利用한 크롬廢水 吸着 處理 特性†

徐明順 · *金東秀

梨花女子大學校 環境工學科

The Characteristics of Adsorption Treatment of Cr(VI)-containing Wastewater using Kudzu as the Adsorbent†

Myung-Soon Seo and *Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

요 약

췍을 크롬폐수 처리에 있어 흡착제로서 활용하는 방안에 대한 연구를 수행하였다. 췍은 대부분 질소와 산소로 이루어져 있고 췍의 비표면적은 약 189.91 m²/g 으로 나타났다. 췍에 대한 Cr(VI)의 흡착은 3시간 이내에 이루어졌으며 췍에 대한 Cr(VI)의 흡착은 Langmuir Model을 따르는 것으로 파악되었다. 또한, 흡착제의 크기가 작을수록 Cr(VI)에 대한 초기 흡착반응이 빠르게 진행되고 평형 농도 또한 낮게 나타나는 것을 관찰할 수 있었고 반응 초기 시간에 따른 췍에 대한 Cr(VI)의 흡착은 1차 반응을 비교적 잘 따르는 것으로 파악되었다. 한편, 염기성 상태에서의 Cr(VI)은 수중의 OH⁻와 결합하여 흡착반응에 유리한 형태로 전환되어 췍에 대한 흡착을 도모하는 것으로 검토되었으며 실제 도금폐수의 Cr(VI)의 처리에 췍을 흡착제로 적용한 결과 약 60%의 Cr(VI)이 흡착 제거되는 것으로 파악되었다.

주제어 : 췍, 흡착제, 6가 크롬폐수

Abstract

The kudzu has been investigated as an adsorbent for treatment of Cr(VI)-containing wastewater. The specific surface of kudzu was analyzed to be 189.91 m²/g and its major composition were found to be nitrogen and oxygen. It was observed that adsorption reaction for Cr(VI) on kudzu meets 1st order in kinetics and Langmuir Model in equilibrium. As the pH of wastewater was increased, the adsorbed amount of Cr(VI) onto kudzu was increased due to the pre-combination of OH⁻ with adsorbent and the efficiency of adsorption was found to be 60% when real electroplating Cr(VI)-containing wastewater was applied.

Key words : kudzu, adsorbent, Cr(VI)-containing wastewater

1. 서 론

크롬은 수질 환경에서 가장 다루기 힘든 중금속의 하나로 자연계에서 쉽게 산소와 결합하여 CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, 그리고 HCrO₄⁻ 등의 형태로 존재한다. 크롬에 의한 지하수 오염은 대개 전기 도금 공정, 가죽 염색 공정, 그리고 직물 제조 공정 등에서 기인하는데 생물학적 변이와 치명적인 암을 유발하는 크롬 이온은 그 형태가 다

양하고 수계에서의 이동이 자유로워 처리 문제가 시급한 실정이다. 이에, 미국의 EPA 에서는 음용수에 들어 있는 Cr(VI)의 maximum contaminant level(MCL)을 0.1 mg/L로 규정 하고 있고 세계보건기구(WHO)에서도 0.05 mg/L로 유지하도록 권고하고 있다.¹⁾ 그러나, 일반적으로 shallow aquifer에서 노출된 Cr(VI)의 농도는 118 mg/L으로 intermediate aquifer에서 발생하는 Cr(VI)의 양(4 mg/L)보다 훨씬 높은 수치로 관측된다. 따라서, 정부나 지방자치단체는 크롬의 권고 기준을 충족시키는데 각별한 주의가 요구된다.

† 2008년 1월 2일 접수, 2008년 2월 25일 수리

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

자연계에 노출된 Cr(VI)은 대개 활성탄, 이온 교환, 역삼투압, 그리고 화학적 환원 침전을 이용한 흡착법에 의해 처리되는데 이 같은 흡착 처리법은 다른 처리법에 비해 비교적 간단하고 용이하여 널리 사용되고 있다.²⁾ 최근에는 톱밥, 코코넛 껍질, 그리고 땅콩 껍질 같이 비용이 낮고 쉽게 획득할 수 있는 생물 흡착제를 이용하여 스케일이 작은 공정에도 적합한 새로운 흡착 처리법이 각광을 받고 있다.³⁻⁷⁾

이러한 생물 흡착제의 하나로, 우리나라 전 지역에서 쉽게 관찰되어 입수에 용이한 참(kudzu)은 콩과에 속하는 다년생 덩굴식물로서 중국, 일본 그리고 한국과 같은 동아시아 전역에 분포하며 식용으로 널리 이용되어 식품 산업과 그 밖의 의료 산업에서 건강 보조제로서 주목을 받고 있다. 그러나, 최근 참이 서식하고 있는 산야의 식생이 변화하면서 임업계가 처리 문제에 대해 난항을 겪고 있는 실정이다. 참의 성장 속도는 0.3 m/d로 다른 식생에 비해 월등히 빨라 함께 서식하고 있는 식생의 성장에 방해가 되고 있다.^{8,9)}

본 연구에서는 우리나라 산야에 서식하고 있는 참을 폐수 중의 Cr(VI)을 제거 하는데 이용하고자 흡착제의 크기, pH, 그리고 온도 등이 흡착 반응에 미치는 영향을 검토하여 흡착제로서의 특성을 규명하고자 하였다. 특히, 흡착반응에 미치는 온도의 영향을 고려하여 반응의 엔탈피 변화를 산정하였으며 흡착의 평형론적 고찰을 통해 Isotherm을 작성하고 이로부터 Cr(VI)의 흡착 특성을 파악하고자 하였다. 또한, 실제 도금 폐수에 적용하여 참의 흡착 거동을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 전처리

전라북도에서 채취한 참의 흙을 제거하기 위해 증류수로 수회 세척한 다음 물기를 제거하기 위해 24시간 자연 건조시킨 후, 다시 수분을 완전히 제거하기 위해 105°C 오븐에서 12시간 건조하였다. 흡착실험에 사용할 흡착제를 준비하기 위해 Mechanical Mixer로 분쇄한 다음 sieving 하여 그 크기가 100~400 μm 범위의 것을 회수하여 흡착제로 사용하였다.

2.3. 흡착실험

Cr(VI)이 함유된 폐수는 K₂Cr₂O₇(>99.9% GR급)를 사용하여 인공적으로 조제하였다. 흡착실험에 사용될 Cr(VI) 폐수를 3차 증류수(>18 MΩ)를 이용하여 500

mg/L의 stock solution으로 조제한 다음 100 mg/L의 농도로 희석하여 실험하였으며 pH에 따른 크롬 이온의 안정성을 고려하여 pH에 따른 흡착능을 제외한 모든 실험은 pH 4의 조건에서 수행하였다. 또한, 흡착제의 흡착능은 온도의 영향을 받으므로 온도에 따른 흡착능을 제외한 모든 실험은 25°C에서 실행하였다. 각 흡착 실험은 50 mL의 Erlenmeyer Flask에 폐수 25 mL를 채운 다음, 준비된 흡착제를 1.0 g 투입한 후 일정한 온도로 조절된 Shaking Incubator(Vision Scientific Co., Model K.M.C. 8480s)에서 200 rpm의 속도로 교반하여 흡착시켰다. 그리고 크롬 이온이 함유된 실제 폐수에 대한 흡착제의 흡착능을 알아보기 위해 Hyun-Dai plating 으로부터 도금 폐수를 입수하여 5배의 농도로 희석하여 위의 실험과 동일한 조건에서 흡착실험을 수행하였다.

2.3. 분석

흡착제로 사용된 참의 성분을 분석하기 위해 Elementary Analyzer(FLASH, EA 1110)를 이용하여 그 성분 원소들의 함량을 분석하였고 흡착제의 표면적에 의한 흡착능을 살펴보기 위해 BET법을 이용하여 참의 비표면적을 측정하였다. 그리고 흡착에 따른 폐수 중 Cr(VI)의 농도 변화를 측정하기 위해 각 실험 조건에서 흡착 반응 후 용액을 여과한 다음, 필요에 따라 적절한 농도범위로 희석하여 이를 Atomic Absorption Spectroscopy(Perkin Elmer Co., ANALYST 100)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 물성

흡착제로 사용한 참의 구성 성분을 알아보기 위해 Elemental Analyzer를 이용하여 그 성분을 분석하였다. 흡착제로 사용된 참의 성분들 가운데 C와 H, N과 S, 그리고 O의 함량을 Table 1에 나타내었다. 이로부터, 본 연구에서 흡착제로 사용된 참은 대부분 질소와 산소로 이루어져 있고, 이 밖에 미량의 수소, 탄소, 황 등이 존재하는 것으로 보아 이러한 성분들이 흡착반응에 관여할 것으로 사료된다. 즉, 이들 성분을 포함하는 흡착제 표면의 유기성 작용기와 크롬 이온의 착화합물 형성이 참의 흡착능에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 또한, BET 흡착법에 의해 측정된 참의 비표면적은 Table 2에서와 같이, 약 189.91 m²/g으로 이는 다른 생물 흡착제의 비표면적보다 높은 것으로 나타나 흡착제로서의

Table 1. The contents of several elements in kudzu used in the experiments

Elemental Species	Carbon	Nitrogen	Hydrogen	Sulphur	Oxygen
Contents(%)	1.24	42.45	6.02	0.14	36.20

Table 2. The BET analysis of kudzu used in the experiments

Physical properties	Surface area(m ² /g)	Micropore volume(cm ³ /g)	Micropore area(m ² /g)
	189.91	0.17	496.73

Table 3. Coefficient of determination for each kinetic equation for the adsorption of Cr(VI) on kudzu

Initial Conc. of Cr(VI) (mg/L)	Zero Order	1 st Order	2 nd Order
100	0.336	0.865	0.544

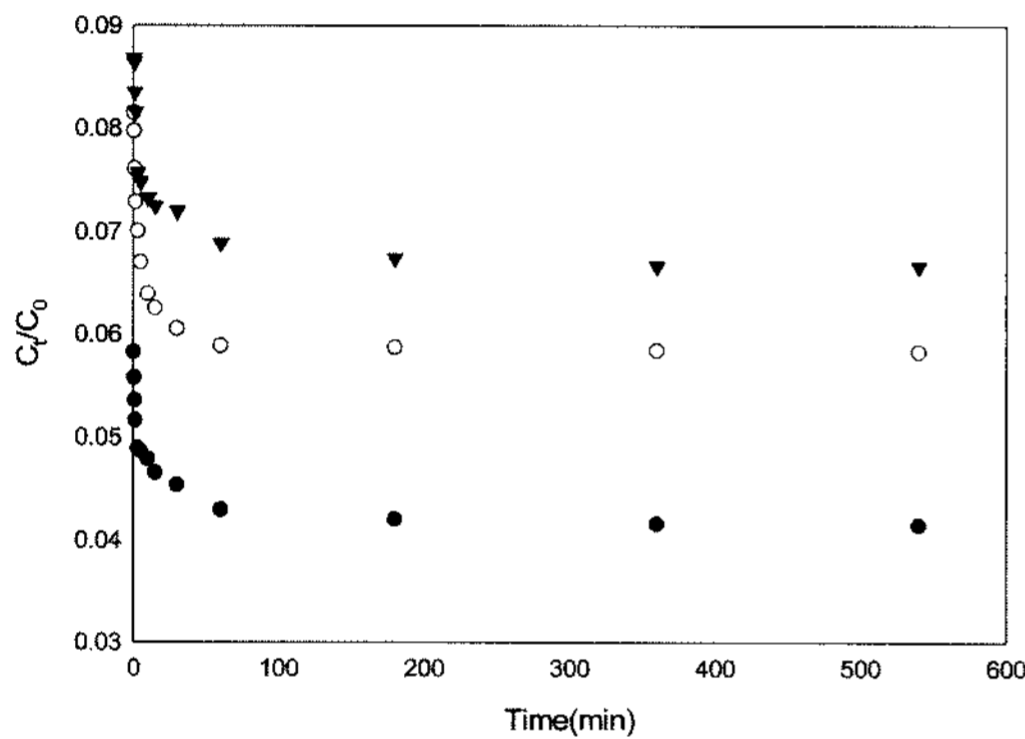


Fig. 1. Time course for the adsorption of Cr(VI) onto kudzu. (●: 100~200 Mesh, ○: 200~300 Mesh, ▼: 300~400 Mesh, at Initial conc. of Cr(VI) : 100 mg/L, 25°C, pH 4).

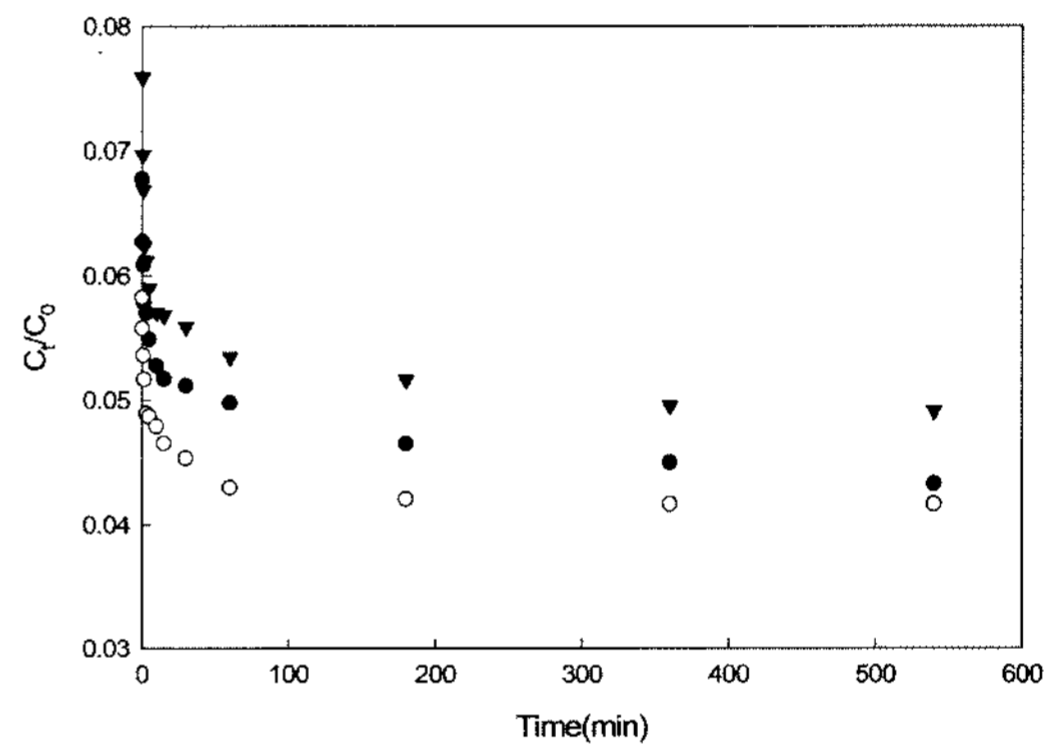


Fig. 2. Variation in the remaining concentration of Cr(VI) according to the adsorption time at different temperatures (●: 15°C, ○: 25°C, ▼: 35°C, pH 4, Amount of adsorbent : 1 g).

활용 가능성이 기대된다.

3.2. 흡착제 크기에 따른 흡착 양상

Fig. 1은 흡착제의 크기가 100~400 mesh 일 때의 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰한 결과이다. 흡에 대한 Cr(VI)의 흡착은 3시간 이내에 이루어지며 그 이후에는 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다. 흡착제의 크기가 작을수록 Cr(VI)에 대한 초기 흡착반응이 빠르게 진행되고 평형 농도 또한 낮게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 이는, 흡착제의 크기가 작을수록 표면 흡착 반응에 대한 비표면적 증가에 따른 결과로 사료된다.

Cr(VI)의 초기 농도에 따른 흡착량의 변화를 반응속도론적으로 해석하기 위하여 Fig. 1의 200~300 mesh에 대한 0~15분 조건에서의 결과를 다음의 반응속도식에 적용하여 검토하였다(Table 3).

$$C_t - C_0 = -kt \tag{1}$$

$$\ln [(C_t - C_e)/(C_0 - C_e)] = -kt \tag{2}$$

$$[1/C_0][(C_0 - C_t)/(C_t - C_e)] = kt \tag{3}$$

여기서, C_t, C_e 그리고 C₀는 각각 흡착질의 임의의 시간에서의 농도, 평형농도, 그리고 초기농도를 의미하며 k는 반응 속도 상수, t는 반응시간을 의미한다. 흡에 대한 Cr(VI)의 흡착은 1차 반응을 비교적 잘 따르는 것으로 파악되었다.

3.3. 반응온도 영향

반응온도에 따른 흡의 Cr(VI) 대한 흡착양상을 알아 보기 위하여 초기농도를 100 mg/L으로 고정시킨 후, 반응온도를 15°C, 25°C, 그리고 35°C로 변화시켜 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 평형 흡착량이 감소하는 것으로 나타났다. 각 온도에서의 반응속도상수를

계산하기 위해서 흡착반응 시작 후 15분 이내의 결과를 토대로 식(2)에 의거하여 구한 결과 반응온도 15°C, 25°C, 그리고 35°C에 대한 1차 반응속도상수는 각각 0.8424 min⁻¹(r²=0.9798), 0.8646 min⁻¹(r²=0.9998), 그리고 0.8599 min⁻¹(r²=0.9875)으로 조사되었다. 이 결과를 이용하여 Arrhenius 식에 의거, Cr(VI)의 흡착반응에 대한 활성화 에너지를 도출하였다.

$$\ln k = (-E_a/RT) + \ln A \quad (4)$$

여기서, k는 반응속도상수, E_a는 반응의 Activation Energy를 의미하며 R과 T 그리고 A는 각각 기체상수, 절대온도 그리고 실험상수를 나타낸다. 식 (4)에서 1/T의 변화에 따른 lnk의 변화율을 나타낸 직선의 기울기로부터, 침에 대한 Cr(VI) 흡착의 활성화에너지는 약

E_a=1.13 kJ/mol인 것으로 파악되었다(Fig. 3). 또한, 온도와 평형상수와의 관계를 나타내는 van't Hoff 식을 이용하여 반응온도 영향에 대한 Cr(VI) 흡착의 열역학적 관계를 조사하였다(Fig. 4).

$$d \ln K / d(1/T) = -\Delta H^0 / R \quad (5)$$

여기서, K와 T는 각각 평형상수와 절대온도를 의미하고, ΔH⁰와 R은 각각 표준상태에서의 반응에 따른 엔탈피의 변화와 기체상수를 나타낸다. 각 온도에서 산정한 K를 식 (5)에 의거, 반응온도의 역수에 대한 lnK의 변화를 직선식으로 표현하였다. 이 직선의 기울기로부터 침의 Cr(VI)에 대한 흡착반응의 ΔH⁰는 약 279.32 kJ/mol으로 파악되었고, Gibbs Free Energy와 Entropy 변화는 각각 -109.05 kJ/mol 그리고 1.3 kJ/Kmol으로 산

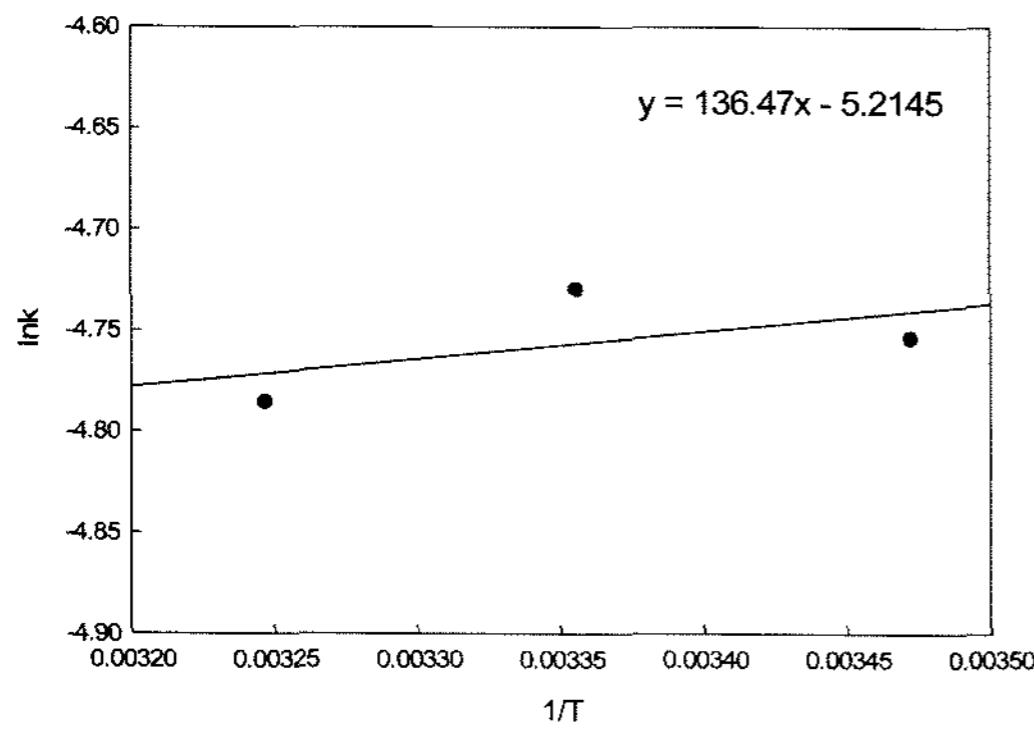


Fig. 3. In k vs. 1/T for the calculation of the activation energy of Cr(VI) adsorption.

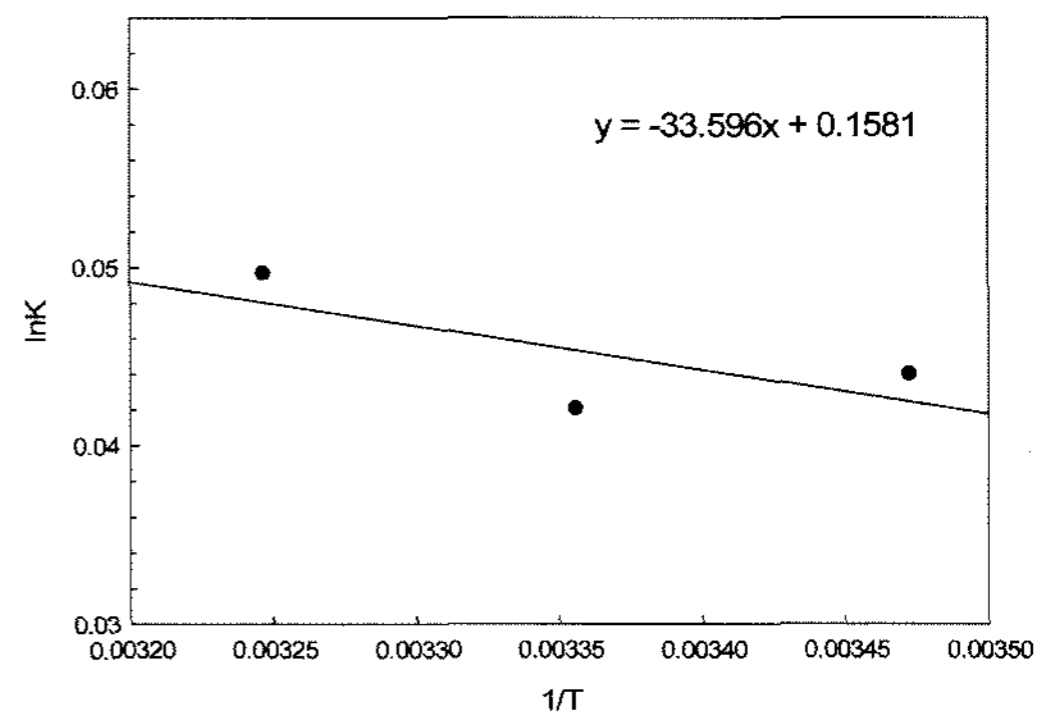


Fig. 4. Plot of van't Hoff equation for the adsorption of Cr(VI).

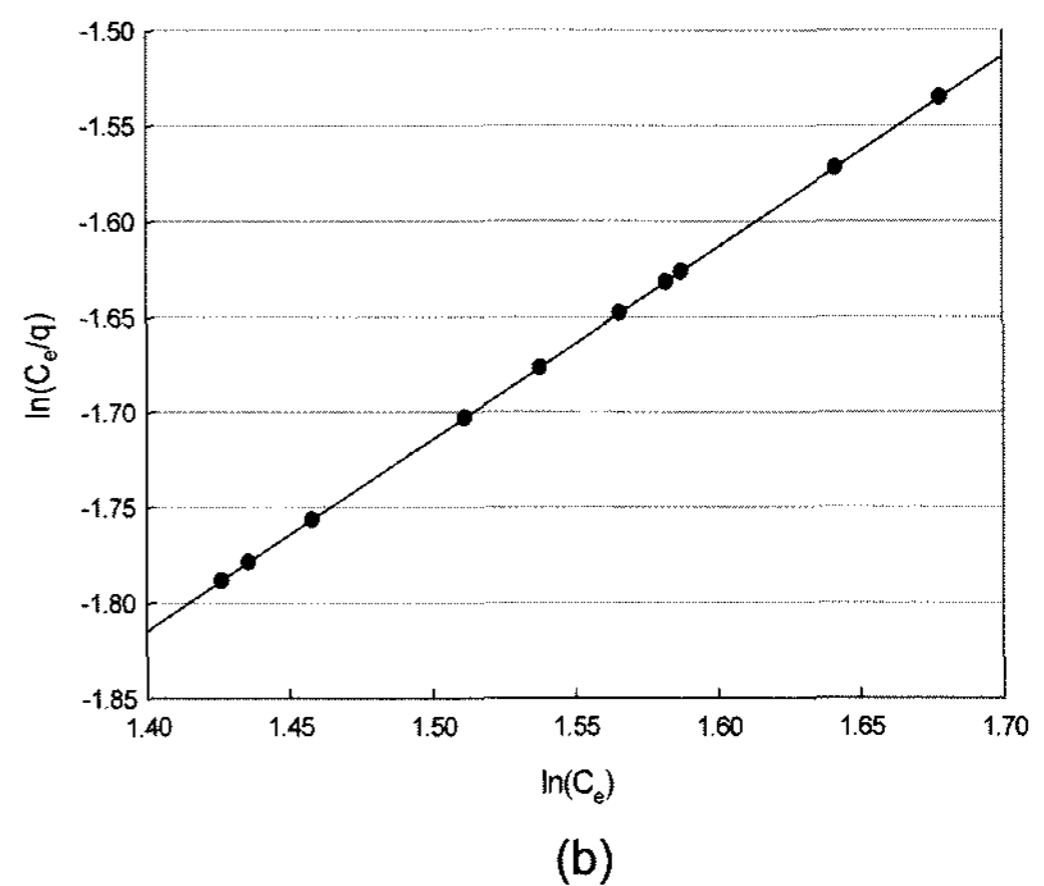
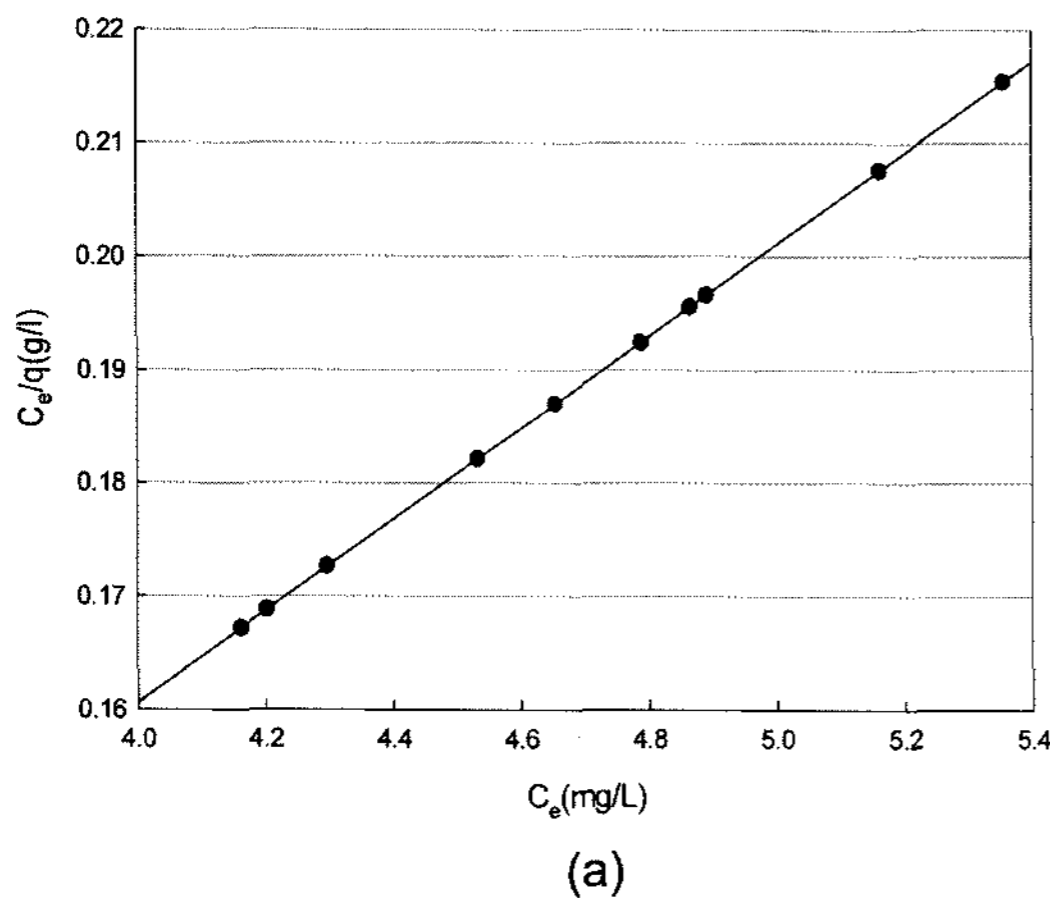


Fig. 5. Various isotherm for the equilibrium adsorption of Cr(VI) on kudzu : (a) and (b) are for Langmuir isotherm (r²: 0.9999) and Redlich-Petersons isotherm (r²: 0.9998).

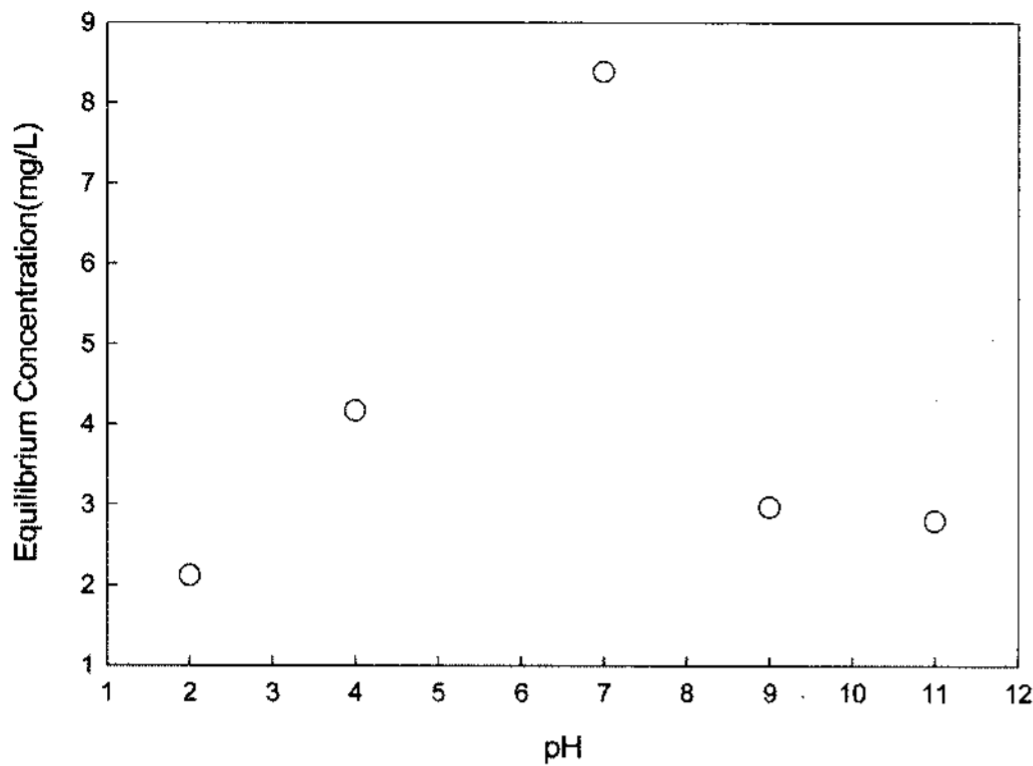


Fig. 6. Effect of pH on the equilibrium concentration of Cr(VI) after adsorption (Initial conc. of Cr(VI) : 100 mg/L, 25°C, Amount of adsorbent : 1 g, Adsorption time : 6 h).

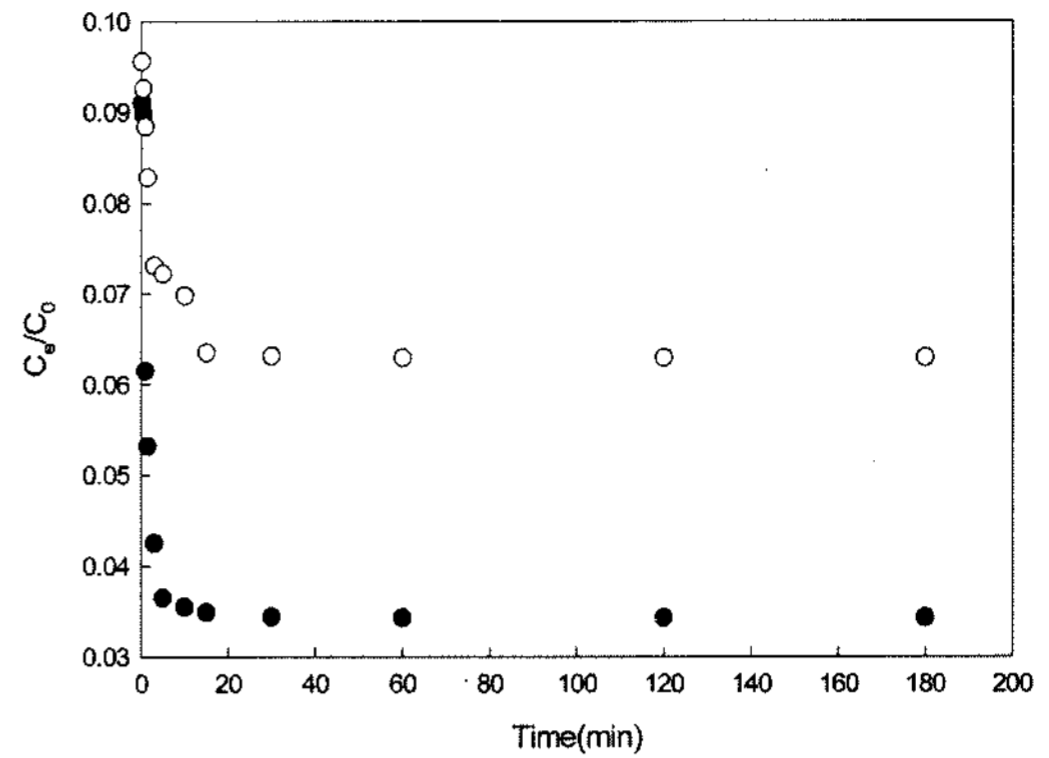


Fig. 7. Variations of the remaining concentration of Cr(VI) according to adsorption time for acid-treated (○) and alkali-treated adsorbent (●) (Initial conc. of Cr(VI) : 100 mg/L, pH 4, 25°C).

정되었다.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0 \quad (7)$$

또한, 침에 대한 Cr(VI) 흡착 거동을 Isotherm을 통해 고찰한 결과 Cr(VI)은 침에 대해 단층흡착을 이루는 것으로 나타났다(Fig. 5).

Fig. 6은 pH 변화에 따른 침에 대한 Cr(VI)의 흡착 양상을 나타낸 것이다. 침에 대한 Cr(VI)의 흡착은 대부분 OH⁻와의 이온교환에 의한 것으로 사료되는 바 pH가 증가할수록 즉, 염기성 상태에서 침은 수중에 존재하는 OH⁻와 결합하여 Cr(VI)과의 결합이 용이한 상태로 전환되어 흡착반응을 촉진하는 것으로 파악되었다. 하지만, pH가 너무 증가할 경우에는 OH⁻가 Ligand로 작용하여 흡착질과 Complex를 형성함으로써 흡착반응이 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 침이 염기 및 산의 전처리에 의해 크롬페수에 대한 흡착능이 어떤 양상을 나타내는지에 관한 결과이다. 염기로 처리한 경우에는 전처리를 하지 않은 경우에 비해 침의 흡착능이 향상된 것을 관찰할 수 있었으며 더불어 평형농도도 낮게 파악되었다. 반대로, 산으로 처리한 경우에는 전처리를 하지 않은 경우에 비해 침의 흡착능이 다소 저하되는 것을 볼 수 있는데 이는 산으로 처리할 경우 침조직의 표면 변화에 의한 결과로 사료된다.

Fig. 8은 Cr(VI)이 함유되어 있는 실제 도금폐수를 침으로 흡착 처리한 것을 나타낸 것이다. 실제 도금폐

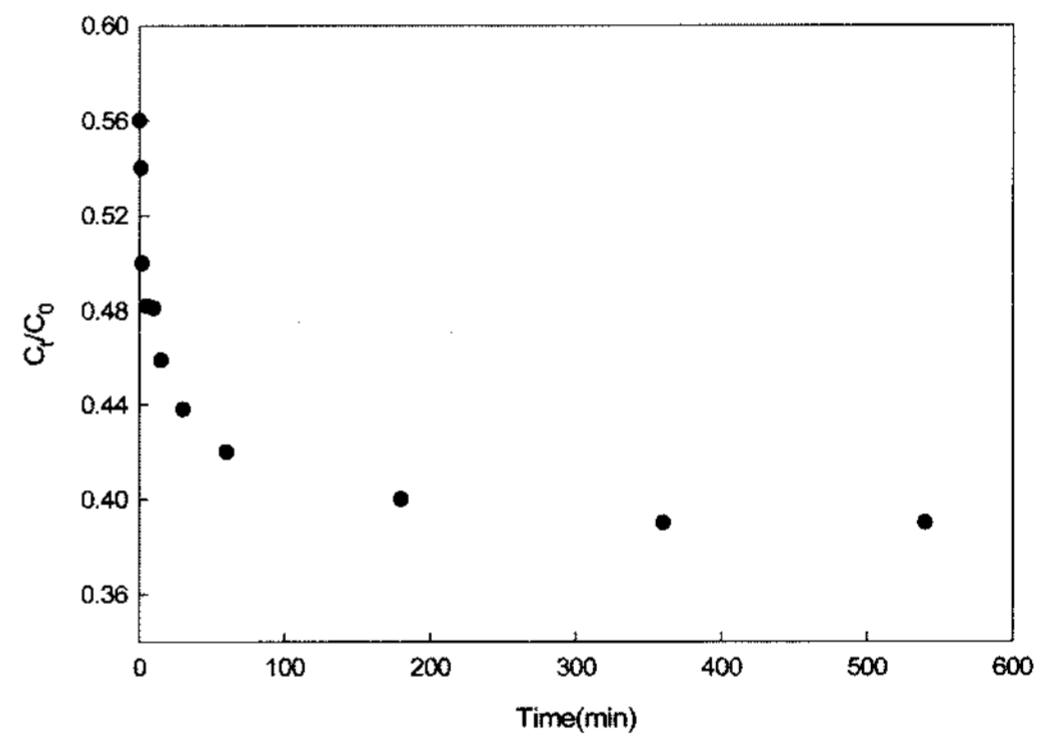


Fig. 8. Variation in the remaining concentration of Cr(VI) in wastewater after adsorption (Initial conc. of Cr(VI) : 18 mg/L, pH 4, at 25°C, Amount of adsorbent : 1 g).

수에는 크롬 이외에도 구리, 시안, 아연 등이 공존하여 상대적으로 실제 도금폐수의 초기 Cr(VI)의 농도는 18 mg/L로 조제한 인공폐수(100 mg/L)보다 약 5배 높은 것으로 파악되었는데 이에 따라 침에 의한 초기 흡착 반응은 인공폐수인 경우보다 다소 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며 평형시간에서의 흡착능은 약 60%로 비슷한 것으로 파악되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 침을 크롬페수 처리에 있어 흡착제로서 활용하는 방안에 대해 검토한 결과 다음의 결론들을 도출하였다.

침은 대부분 질소와 산소로 이루어져 있고 침의 비표

면적은 약 189.91 m²/g 으로 이는 다른 생물 흡착제의 비표면적보다 높은 것으로 나타나 흡착제로서의 활용 가능성이 기대된다. 검토된 농도조건에서 흙에 대한 Cr(VI) 의 흡착은 3시간 이내에 이루어지며 그 이후에는 평형상태에 도달하는 것으로 나타났으며 흙에 대한 Cr(VI) 의 흡착은 Langmuir Isotherm과 큰 상관성을 보여 흡착제 표면에 대한 단층 흡착의 양상이 관찰되었다. 실험 조건의 범위내에서 흡착제의 크기가 작을수록 Cr(VI) 에 대한 초기 흡착반응이 빠르게 진행되고 평형 농도 또한 낮게 나타나는 것을 관찰할 수 있었고 반응 초기 시간에 따른 흙에 대한 Cr(VI) 의 흡착은 1차 반응을 비교적 잘 따르는 것으로 파악되었다.

염기성 상태에서의 Cr(VI) 은 수중의 OH⁻ 와 결합하여 흡착반응에 유리한 형태로 전환되어 흙에 대한 흡착을 도모하는 것으로 검토되었으며 실제 도금폐수의 Cr(VI) 의 처리에 흙을 흡착제로 적용한 결과 반응시간이 경과함에 따라 약 60%의 Cr(VI) 이 흡착 제거되는 것으로 파악되었다.

참고문헌

1. Cotruvo, J. A. and Craig, D. V., 1990: *Rationale for water quality standards and goals*, In: Pontius, F.W. (Ed.), *Water*

Quality and Treatment. American Water Works Association, McGraw Hill Inc., New York, U.S.A.
 2. Eary, L. E. and Rai, D., 1989: *Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C*, American Journal of Science, **289**, pp. 180-213.
 3. Allen, S. J., 1996: Types of adsorbent materials. In: MaKay, G. (Ed.), *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater*. CRC Press, Boca Raton, pp. 59-97.
 4. Brown, P. A., Gill, S. A., and Allen, S. J., 2000: *Metal removal from wastewater using peat*, Water Res, **34**(16), pp. 3907-3916.
 5. Frank, W. L. and McMullen, M. D., 1996: *Removing chromium from groundwater and process wastewater*, The National Environmental Journal March-April, pp. 36-36.
 6. Johnson, P. D. et al., 2002: *Peanut hull pellets as a single use adsorbent for the capture of Cu(II) from wastewater*, Waste Manage, **22**, pp. 471-480.
 7. MaKay, G. and Porter, J. F., 1997: *Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium, and zinc ions onto peat*, J. Chem. Technol. Biotechnol, **69**, pp. 309-320.
 8. Alderman, D. H., 1998: *A vine for postmodern times: an update on kudzu at the close of the twenty century*, Southeast Geography, **38**, pp. 167-179.
 9. Harrington, T. B. et al, 2003: *Kudzu (Pueraria Montana) community responses to herbicides, burning, and high density loblolly pine*, Weed Science, **51**, pp. 965-974.

徐 明 順

- 현재 이화여자대학교 환경학과 재학
- 당 학회지 제13권 4호 참조

金 東 秀

- 현재 이화여자대학교 환경학과 교수
- 당 학회지 제8권 5호 참조