

곰피 바이오매스에 의한 6가 크롬의 제거에 대한 컬럼 연구

박동희, 윤영상*, 박종문
포항공과대학교 화학공학과, 전북대학교 화학공학부*

Column Study on Removal of Hexavalent Chromium by *Ecklonia* Biomass

Donghee Park, Yeoung-Sang Yun*, Jong Moon Park
Department of Chemical Engineering, POSTECH,
School of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University*

서론

크롬은 합금, 도금, 피혁공업 및 부식방지제 제조 등에 쓰이는 중금속이다. 크롬은 수계에서 대부분 3가 또는 6가의 형태로 존재하는데, 3가 크롬은 pH 5 이상에서는 수산화침전물을 형성하기 때문에 자연계에서의 유동성 및 독성이 낮은 반면, 6가 크롬은 음이온 형태로 존재하며 자연계에서의 유동성이 클 뿐만 아니라 높은 산화력을 갖고 있어 미생물 및 인체의 조직을 손상시킬 수 있다. 이러한 이유로 현재 우리나라의 수질환경기준은 6가 크롬의 경우 0.05 ppm 이하, 총 크롬의 경우 2 ppm 이하로 규정하고 있다. 일반적으로 크롬폐수를 처리하는 방법은 화학적처리법으로 산성조건에서 환원제를 사용하여 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킨 후 알칼리제를 투여하여 침전시켜 제거하는 것이다. 하지만 이 방법은 다량의 화학슬러지가 발생할 뿐만 아니라, 6가 크롬의 농도가 저농도인 경우 사용되는 환원제 양에 비해 처리효율이 저조하다는 단점을 가지고 있다. 물론 이런 단점을 최소화할 수 있는 방법으로 이온교환법이 있으나 이온교환수지가 고가이므로 폐수처리에 적용하는데 경제적 한계가 있다. 한편 미생물을 이용하여 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시켜 크롬폐수의 위해도를 감소시키는 연구도 수행되고는 있으나 미생물 성장에 필요한 배지의 지속적인 공급 및 고농도의 6가 크롬에 대한 독성으로 인한 미생물의 성장 저해 때문에 실용화하기에는 힘들다. 이런 시점에서 본 연구실에서는 해조류 곰피 바이오매스를 이용하여 크롬폐수에 함유된 크롬을 제거하기 위한 연구를 수행하였다. 그 결과 곰피 바이오매스에 의해 3가 크롬과 6가 크롬은 서로 다른 기작에 의해 제거됨을 알 수 있었다. 양이온인 3가 크롬은 곰피 바이오매스의 음이온 작용기에 양이온교환을 통해 흡착되었고, 음이온인 6가 크롬은 바이오매스를 산화시키면서 3가 크롬으로 환원되었다. 배치실험을 통한 환경인자 영향실험 결과 크롬의 제거에 가장 큰 영향을 주는 인자는 pH였다. 3가 크롬의 경우 pH가 증가할수록 제거속도가 증가하였지만, 6가 크롬의 경우 pH가 증가할수록 제거속도는 감소하였다. 본 연구는 6가 크롬의 제거에 관한 연구의 일환으로 곰피 바이오매스로 채워진 컬럼내에서의 6가 크롬의 제거 거동에 관한 것으로, 유량, 유입수 pH, 유입수의 6가 크롬 농도, 바이오매스 농도, 온도 등에 따른 컬럼운전 결과에 대한 것이다.

실험

1) 곰피 바이오매스

본 연구에 사용된 바이오매스는 해조류의 일종인 곰피(*Ecklonia sp.*)이다. 우선 곰피를 대략 폭 0.5cm 크기로 잘게 자른 후, 바이오매스 표면에 붙어 있는 불순물 및 흡착된 이온들을 제거하기 위해 1M H₂SO₄로 24시간동안 탈착시킨 후, 증류수로 수회 세척하고 100°C 오븐에서 건조하여 실험에 사용하였다.

2) 컬럼의 운전

컬럼은 직경 3cm, 높이 52cm의 유리 컬럼을 사용하였다. 운전조건은 Table 1과 같았으며, 운전 중 컬럼내의 온도는 항온조를 사용하여 일정하게 유지시켰다. 운전 중 수시로 유출수의 3가와 6가 크롬 농도, pH, TOC/IC 등을 측정하였다.

Table 1. Operational conditions of the column packed with *Ecklonia* biomass

# of Run	Biomass Conc. [g/L]	Input Conc. [mg/L]	Input pH [-]	Flow Rate [L/h]	Temperature [°C]
(1)	140	100	2.0	0.6	25
(2)	70	100	2.0	0.6	25
(3)	140	200	2.0	0.6	25
(4)	140	100	3.0	0.6	25
(5)	140	100	2.0	1.2	25
(6)	140	100	2.0	0.6	45

3) 분석 방법

시료중의 크롬 농도는 3가와 6가를 구분하여 분석하였다. 6가 크롬의 경우 산성조건에서 1,5-diphenylcarbazide와 반응하여 보라색의 발색을 유도하는 흡광도법을 사용하였으며, 3가 크롬의 경우 과망간산칼륨을 이용하여 6가로 산화시킨 후에 위의 6가 분석법을 통해 총크롬의 농도를 측정하여 6가와의 차이로 구하였다.

본론

곰피 바이오매스로 채워진 컬럼의 전형적인 운전결과는 다음과 같았다. Fig. 1을 보면, 운전 초기 컬럼내로 유입된 6가 크롬은 거의 완전히 제거되었다가 시간이 지남에 따라 서서히 제거효율이 떨어졌다. 이 과정에서 유출수에는 상당량의 3가 크롬이 포함되어 있는데 이것은 6가 크롬의 제거과정 중 환원반응이 일어나기 때문이었다. 또한, 유출수의 총크롬의 농도 변화를 통해 상당량의 총크롬은 바이오매스에 흡착되어 제거되고 있음을 알 수 있었으며, 시간이 지남에 따라 총크롬의 제거효율은 감소하여 250 bead volume에서는 거의 제거되지 않았다. 즉, 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원되는 과정 중 일부의 크롬은 바이오매스에 흡착되고 일부는 수계로 흘러나오게 되며, 시간이 지남에 따라 3가 크롬을 흡착할 수 있는 바이오매스의 성능이 감소함에 따라 총크롬의 제거효율도 감소했던 것으로 여겨진다. 6가 크롬의 제거과정 중 pH의 변화를 살펴보면, 유출수의 pH는 유입수의 pH보다 높았으며 시간이 지남에 따라 서서히 유입수 pH에 근접하는 형태를 보였다. 이것은 6가 크롬의 환원과정 중 수계의 수소이온이 소모되기 때문이며, 제거된 6가 크롬의 양에 비례하여 수계의 수소이온이 줄어들고 있음을 확인하였다. Fig. 3는 6가 크롬이 컬럼에 유입되기 전·후의 유출수의 TOC와 IC의 변화를 나타낸 것이다. 보는바와 같이 6가 크롬이 컬럼에 유입된 후 유출수의 TOC와 IC의 농도는 급격히 증가하였다. 이것은 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원되는 과정에서 바이오매스의 일부분이 산화되면서 수계로 흘러나오기 때문이다. 또한 IC의 증가를 통해 바이오매스의 일부 유기물들은 HCO_3^- 나 CO_3^{2-} 의 inorganic carbon의 형태로까지 산화됨을 확인할 수 있었다.

컬럼의 운전 조건을 Table 1에 따라 변화시키며 운전한 결과는 다음과 같았다. 바이오매스의 농도 변화에 따른 영향(Run1 vs Run 2)에서는 바이오매스의 농도가 감소하자 6가 크롬과 총크롬의 제거속도 및 제거효율은 감소하였다. 유출수의 pH는 제거된 6가 크롬의 양에 비례하여 변화하였다. 유입수의 6가 크롬의 농도에 따른 영향(Run 1 vs Run 3)에서

는 6가 크롬의 농도가 증가하자 6가 크롬 및 총 크롬의 제거속도는 증가하였으나 제거효율은 감소하였다. 유출수의 pH의 변화에 있어서는 증가폭이 더욱 컸는데 이것은 더 많은 양의 6가 크롬이 환원되었기 때문이었다. 유입수의 pH에 따른 영향(Run1 vs Run 4)에서는 pH가 증가할수록 6가 크롬의 제거속도 및 제거효율은 감소하였는데, 이것은 6가 크롬의 환원과정중에 소모되는 수소이온이 감소하였기 때문이다. 다만 6가 크롬의 제거효율의 감소속도는 상대적으로 느려졌는데, 이것은 바이오매스가 산화되는 속도도 느려지기 때문이었다. 또한 유출수의 6가 크롬과 총 크롬의 양이 비슷한 것은 환원된 3가 크롬 대부분이 바이오매스에 흡착됨을 의미하며, 이것은 양이온인 3가 크롬의 경우 pH가 증가할수록 흡착성능이 증가하기 때문이다. 유량에 따른 영향(Run 1 vs Run 5)에서는 유량이 증가할수록 6가 크롬과 총크롬의 제거속도는 증가하였으나 제거효율은 감소하였다. 온도에 따른 영향(Run 1 vs Run 6)에서는 온도가 증가하자 6가 크롬의 제거속도 및 제거효율은 증가하였다. 이런 결과를 토대로 6가 크롬의 환원반응이 흡열반응임을 알 수 있었다.

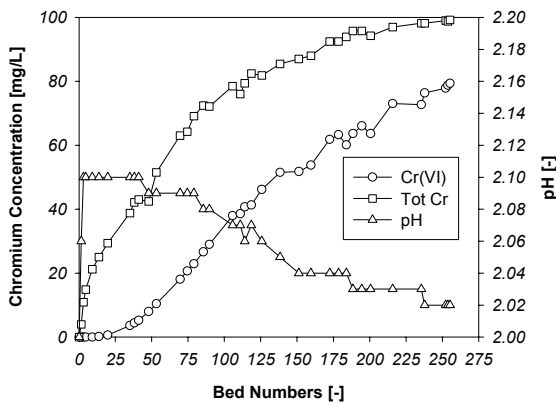


Fig. 1 Breakthrough curve of column run. (1).

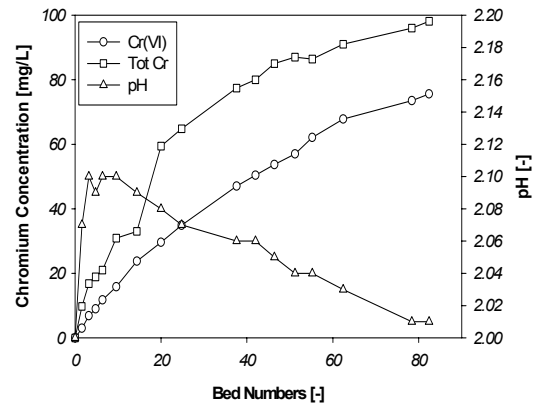


Fig. 2 Breakthrough curve of column run. (2).

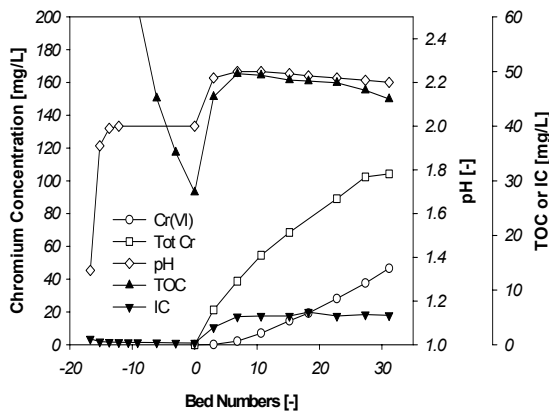


Fig. 3 Breakthrough curve of column run. (3).

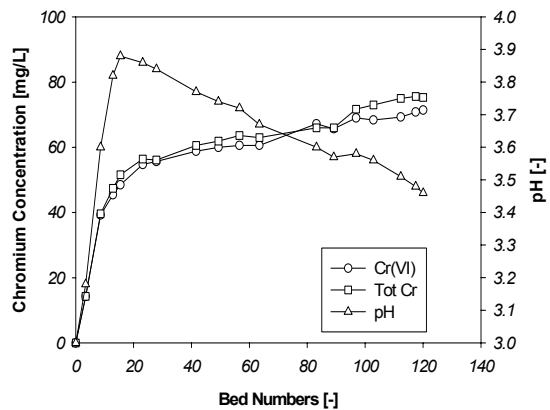


Fig. 4 Breakthrough curve of column run. (4).

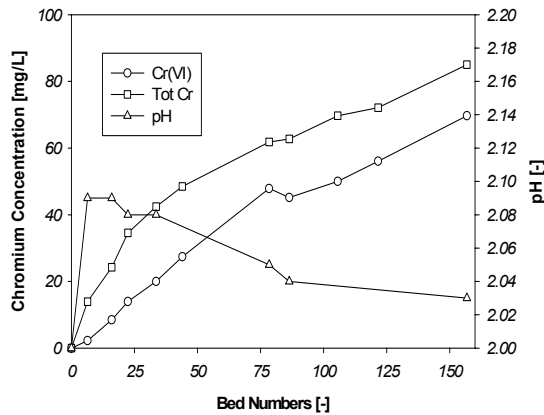


Fig. 5 Breakthrough curve of column run. (5).

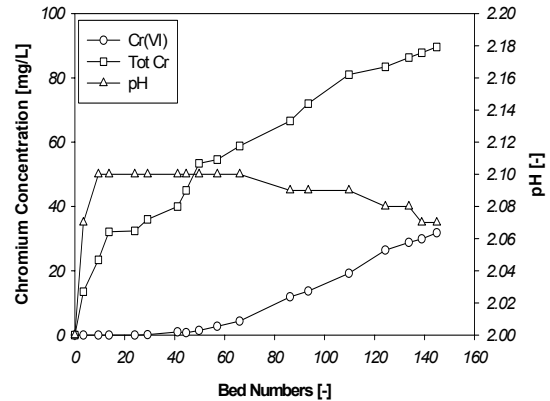


Fig. 6 Breakthrough curve of column run. (6).

결론

6가 크롬은 곰피 바이오매스에 의해 3가 크롬으로 환원되었으며, 환원된 3가 크롬은 바이오매스에 흡착되거나 수계로 흘러 나왔다. 이 과정에서 바이오매스의 일부분은 산화되어 organic carbon의 형태로 흘러나오거나 inorganic carbon의 형태로 까지 산화되었다. 곰피 바이오매스로 채워진 컬럼의 운전 결과 6가 크롬의 제거거동에 가장 큰 영향을 주는 인자는 pH로서 pH가 증가할수록 6가 크롬의 제거속도 및 제거성능은 급격히 감소하였다. 따라서 곰피 바이오매스를 이용한 6가 크롬의 무독화 반응기의 운전시 초기 pH를 낮게 유지 시켜주는 것이 중요할 것으로 평가되었다.

참고문헌

- 1) D. L. Gutnick, H. Bach, "Engineering bacterial biopolymers for the biosorption of heavy metals; new products and novel formulations (Mini-review)", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54, 451-460 (2000).
- 2) D. Kratochvil and B. Volesky, "Advances in the biosorption of heavy metals; A review", *Trends Biotechnol.*, 16, 291-300 (1998).
- 3) A. Kapoor, T. Viraraghavan, "Fungal biosorption—an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters; A review", *Bioresource Technology*, 53, 195-206 (1995).
- 4) H. Guha, K. Jayachandran, F. Maurrasse, "Kinetics of chromium(VI) reduction by a type strain *Shewanella* alga under different growth conditions", *Environmental Pollution*, 115, 209-218 (2001).
- 5) D. Kratochvil, P. Pimentel and B. Volesky, "Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent", *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2693-2698 (1998).
- 6) D.-C. Lee, C.-J. Park, J.-E. Yang, Y.-H. Jeong and H.-I. Rhee, "Screening of hexavalent chromium biosorbent from marine algae", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54, 445-448 (2000).