Ca-loaded Laminaria japonica를 이용한 은 흡착 특성

김원봉, 이학성
울산대학교 공과대학 생명화학공학부

Characteristics of Silver Biosorption using Ca-loaded *L. japonica*

Won-Bong Kim, Hak-Sung Lee
Division of Biochemical Engineering, University of Ulsan,
Ulsan 680-749, Korea

서론

근래에 들어 수많은 수질 환경오염 문제가 대두되고 있다. 그 중에서도 특히 중금속 오염에 의한 많은 문제가 발생하면서 새로운 중금속 제거 기술이 요구되고 있다. 기존에 여러 가지 처리 방법이 이용되어져 왔으나 경제적 비용, 선택도, 제거효율, 재활용이라는 측면에서 각각 단점이 있었다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 많은 연구가 활발히 진행되어져 왔으며, 그 중에서 해조류를 이용한 중금속 흡·탈착공정이 근래에 들어 많이 연구되어지고 있다(1). 지난 몇년동안 몇몇biomass에 의한 특정금속의 제거 가능성에 대한 연구가 잘 진행되어왔다.

해조류는 흡착에서 이온교환수지와 비교해 우수할 뿐만 아니라 탈착에서도 높은 성능을 나타내고 있으며, 재활용 면에서도 재사용 횟수가 크다는 것으로 알려져 있으며 금속에 대한 selectivity가 우수하고, 해조류는 어디에서나 손쉽게 구할 수 있다는 장점도 가지고 있다(2,3). 그러나 bacteria, fungi 및 algae에 의한 중금속흡착에 대한 많은 연구가 진행돼 왔는데 반해, biosorption의 mechanism은 충분히 밝혀져 있지 않고 다만, biomass의 몇몇 기능기들과 금속 양이온들 사이의 이온교환작용과 복잡한 형태로 이루어진 다는 것으로 알려져 있다(4).

본 연구에서는 여러 가지 금속들 중 Ag을 대상으로 하여 주위에서 손쉽게 구할 수 있는 중금속 흡착능이 우수한 *L. japonica*(3)를 바이오매스로 선택하여 전처리 후 단일성분계 회분식 공정에 대한 실험을 수행하였다. 금속의 탈착효율을 구하였다. 농도의 변화를 주어서 금속 흡착량에 미치는 영향에 대해 관찰하였다. 재사용 시에 중요한 인자인 탈착율과 재흡착시에 흡착량의 변화를 조사하였다.

실험

바이오매스로는 기장군에서 생산된 *L. japonica*를 사용하였다. 사용될 바이오매스는 약 5~10mm의 일정한 크기로 자른 후 알긴산의 추출을 막기 위해서 1% $CaCl_2$용액에서 24시간정도 교반한 후 건조시켰다. 금속함유 용액은 $AgNO_3$을 3차 증류수에 용해시켜 원하는 농도로 제조하였다. 흡착실험은 100 mg의 바이오 매스를 100 mL의 금속용액에 첨가하여 실온(20℃ 내외)에서 24시간 동안 진탕하면서, 0.01N HNO_3 혹은 0.01N NaOH 용액을 사용하여 일정한 pH 4.5를 유지하였다. 시료용액은 흡착실험 후, 여과지를 사용하여 바이오 매스 및 침전물을 분리하였으며, 여액은 원자흡광 분석기(Shimadzu AA- 6200, Japan)를 이용하여 금속의 평형농도를 측정하였다. 여과된 바이오 매스는 증류수로 세척하여 60℃에서 24시간 동안 건조하고 칭량한 후, 흡착된 금속의 탈착실험을 수행하였다. 탈착실험은 100 mL의 0.1N HNO_3 용액에서 2시간 동안 진탕하고 여과한 후, 여액을 원자흡광분석기로 탈착된 금속농도를 측정하였으며, 여과된 바이오 매스는 증류수로 세척하고 건조 및 칭량한 후, 왕수로 완전히 용해시켜 탈착되지 않은 금속여부를 확인하였다. 바이오매스에 흡착된 금속량은

탈착실험의 결과로부터 다음 식과 같이 계산되었다. 즉,

$$q\ (mmol/g) = V*C_f/M$$

여기서,

q : 바이오매스 단위 질량당 흡착량(mmol/g)
C_f : 최종 탈착용액의 농도(mmol/L),
V : 탈착용액의 부피(L),
M : 흡착실험에 사용된 바이오매스의 최초 무게(g)

흡착용액의 경우 다음 식과 같이 계산하였다. 즉,

$$q\ (mmol/g) = V*(C_i-C_e)/M$$

여기서,

q : 바이오매스 단위 질량당 흡착량(mmol/g)
C_i : 최초 흡착용액의 농도(mmol/L),
C_e : 최종 흡착용액의 평형농도(mmol/L),
V : 흡착용액의 부피(L),
M : 흡착실험에 사용된 바이오매스의 최초 무게(g)

실험결과 및 고찰

바이오매스에 의한 중금속 흡착량은 흡착용액의 pH에 영향을 많이 받으며, 본 연구에서는 pH 4.5에서 흡착실험을 수행하였다. 일반적으로 용액의 pH가 증가하면 수소이온농도가 감소하여 금속양이온과의 바이오매스에 대한 흡착경쟁이 상대적으로 약하므로 금속이온의 흡착량이 증가한다. Ca-loaded L. *japonica*를 사용하여 은용액의 흡착 및 탈착실험을 수행하여 Fig. 1에 나타내었으며, 흡착용액으로 계산된 은의 흡착량이 탈착용액으로부터 계산된 은의 흡착량보다 많은 것을 볼 수 있는데, 이것은 alginate의 일부가 다시마로부터 추출되어 나와서 은과 반응하여 미세한 침전물을 형성하였고, 이 침전물의 양이 흡착용액과 탈착용액으로부터 계산된 흡착량의 차이에 기인된다.
크롬, 알루미늄 및 구리의 단일금속 흡착에 대한 거동은 Langmuir 등착등온의 형태와 매우 유사해서 다음 식으로부터 최대 금속흡착량(q_{max})과 Langmuir 상수(K)를 구할 수 있다.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K \cdot q_{max}}$$

여기서 C_e는 흡착평형농도이며, K는 금속과 흡착제 사이의 친화력을 나타내는 상수로서 $k_{adsorption}/k_{desorption}$으로써 표시된다.
은의 경우는 q_{max} 가 무한대로 가버려서 Langmuir model식을 적용할 수 없다는 것을 알 수 있었어 Freundlich model식을 적용하여 흡착량을 구하였다.
Freundlich model은 일반적으로 액상흡착에 잘 들어 맞는 실험식으로 알려져 있으며, k와 n은 계의 특성을 나타내는 상수들이다.

$$q = k \cdot C^{1/n}$$

Ca-loaded된 biomass의 Ag 흡착 상수 n=1.6929, k=4.44이며
Ca-loaded된 biomass의 Ag 탈착 상수 n=0.9310, k=1.01이다.

결론

본 연구에서는 중금속 흡착능력이 우수하다고 알려진 갈색 해조류를 이용하여 은의 흡착 및 탈착실험을 수행하였다. 은의 경우도 alginate의 일부가 다시마로부터 추출되어 나와서 은과 반응하여 미세한 침전물을 형성하였고, 이 침전물의 양이 흡착용액과 탈착용액으로부터 계산된 흡착량의 차이에 기인된다. 원자 흡광 분석기로 Ca이온의 농도 값은 0.6~2mmol/L로 나타났다. 이것 또한 흡착량과 탈착량의 차이에 기인되는 것으로 생각되어 진다.

한편, 농도에 따른 흡착량의 증가는 보였지만, 은에 대한 Langmuir model은 실험 결과와 맞지를 않았고, Freundlich model도 탈착에 비해서 흡착은 잘 맞지 않는 것으로 생각되어 진다.

참고문헌

1. Volesky, B.: Biosorption of Heavy Metals, pp8, CRC Press, Boca Raton, FL(1990).
2. Gadd, G. M.: Special Microbal Process, Biotechnology, 2nd Ed.,(Rehm, H. J. and Reed, G. eds.) 6b, pp401-433, VOH erlagasellschaft, Weinheim, Germany(1988).
3. Barkley, N. P.: J. of Waste Management Assoc., 41, 1387-1393(1991).
4. Crist, R. H., Oberholser, K., McGarrity, J.: Environ. Sci. Technol., 26, 496-502(1992).

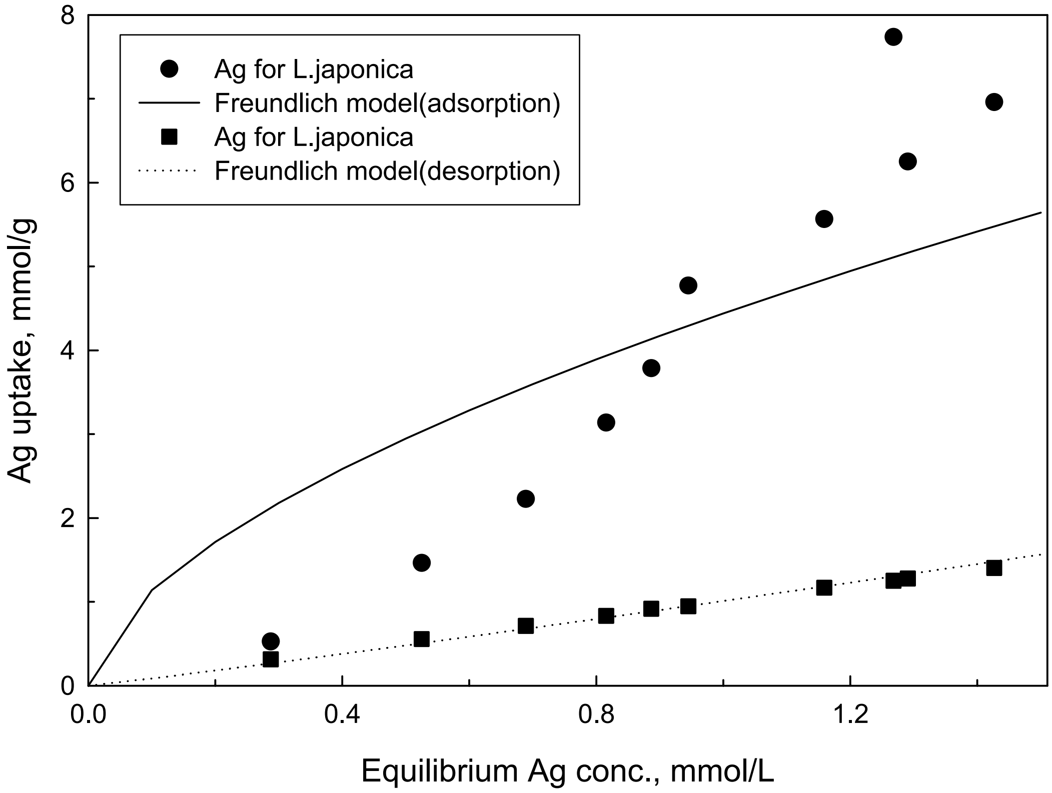

Fig.1. The Ag adsorption & desorption for Ca-loaded L. japonica at pH 4.5