

*Undaria pinnatifida*의 고정화와 중금속 흡착 공정의 모델링

박재연, 김용환, 유영제*

서울대학교 공과대학 화학공학과

Immobilization of Marine Brown Algae *Undaria pinnatifida* and Modeling of Biosorption Process for Heavy Metal Removal

Jae Yeon Park, Yong Hwan Kim, Young Je Yoo*

Department of Chemical Engineering, Seoul National University,
Seoul 151-742, Korea

서론

폐수속의 중금속에 의한 피해는 그 심각성이 오래전부터 잘 알려져왔다. 폐수속의 중금속은 일차적으로 수중 플랑크톤 또는 조류 등에 의하여 흡수되어 축적되고 이차적으로 이들을 먹고 사는 물고기에 축적되며 마지막으로 우리 인체에 축적되는 먹이 사슬에 의하여 인체에 영향을 미친다. 따라서 폐수속의 중금속을 제거하여 유출수에 중금속이 존재하지 않도록 하여야 한다. 폐수로부터 중금속을 제거하기 위한 공정 중 중금속의 농도가 높은 경우는 중금속을 수산화물이나 유화물로 만들어 침전시켜 대부분의 중금속을 제거할 수 있다. 일차처리에 의하여 중금속의 농도가 낮아진 상등액이나, 또는 지하수와 같이 중금속의 농도가 낮은 경우에는 이온교환수지나 membrane을 이용할 수 있다. 그러나 도금공장에서 나오는 폐수의 경우 시안이온이 함유되어 있으면 침전이 잘 되지 않아 중금속 제거 효율이 낮고, 침전법만으로는 일정 농도 이하의 중금속은 제거할 수 없다는 단점이 있다. 지하수의 경우 다량의 칼슘이온이나 마그네슘이온이 이온교환수지에 의하여 이온교환되므로 비효율적이며, 역삼투막이나 전기 투석과 같이 membrane을 이용하는 기술은 설치 비용과 운전 비용이 너무 고가이므로 폐수 처리에는 적합하지 않다.

금속과 미생물의 상호 작용에 관한 기초연구는 미생물의 생리 및 대사적인 측면에서 많이 수행되어 왔으나[1] 폐수속의 중금속을 제거하기 위한 응용면에서의 연구는 최근에 수행되고 있다. 생물학적인 방법으로 중금속을 제거할 경우 주로 미생물이나 조류(algae) 등의 biomass를 이용하게 된다[2]. 본 연구실에서는 여러가지 미생물에 대하여 중금속의 흡착능을 실험한 결과 갈조류인 *Undaria pinnatifida*[3]가 흡착능이 높고 쉽게 구할 수 있어서 이를 대상 미생물로 선별하였다. Algae를 이용하여 중금속함유 폐수를 처리하기 위해

서는 자연상태의 algae에 따르는 여러가지 결점을 보완해야 한다. 즉, mechanical strength나 취급의 어려움, 수용액상에서의 swelling현상등을 극복해야 하는데 이를 위하여 algae의 고정화가 필요하다.

본 연구에서는 실제 충전반응기에 사용하기 위하여 algae를 고정화하는 연구에서 흡착능은 변하지 않고 swelling 문제를 해결하는 새로운 고정화 방법을 개발하였고 충전반응기를 이용하여 폐수를 처리할 때 이를 해석하기 위한 모델링 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

미생물은 여러가지 미생물중 중금속 흡착능이 높고 비교적 쉽게 구할 수 있는 *Undaria pinnatifida*를 선정하였다. 대상 금속은 이가 금속 중 납(Pb)으로 정하였다.

Chitosan solution은 1.5g의 chitosan 분말을 99ml의 증류수에 넣고 10분간 섞은뒤 1ml의 glacial acetic acid를 넣고 상온에서 3시간동안 섞어서 만들었다. 이 용액 40ml에 준비된 *Undaria pinnatifida* 시료를 넣고 잘 섞은뒤 Bead forming 장치에 넣어서 담체를 만들었다. 장치를 통해 나온 chitosan용액을 25%의 glutaraldehyde 고정화용액에 떨어뜨렸다. 0°C의 고정화 용액에서 5시간 bead를 숙성 시킨 뒤 증류수로 3번 세척하였다. 세척한 bead를 상온에서 다시 10%의 epichlorohydrin이 들어있는 0.01N의 NaOH용액과 24시간동안 반응시킨뒤 증류수로 세척하면 원하는 담체가 얻어지게 된다. 만들어진 담체는 0°C에서 증류수에 보관하였다.

유리로 제작된 충전탑에 chitosan으로 고정된 *Undaria pinnatifida* 를 충전했다. 충전탑에서 고정층의 높이는 18cm이고 공극률은 0.471이고 9ppm의 납 용액을 300ml/hr의 유속으로 흘리면서 유출수를 채취하여 AAS(atomic adsorption spectroscopy)로 분석하여 납의 농도를 측정하였다. 충전탑에서의 중금속 흡착을 모델링하기 위하여 지름방향 확산항이 없는 흡수탑식을 사용하였다. 유효 확산 계수, 막 물질 전달 계수, 축 방향 확산 계수를 실험과 모델식을 통한 모사결과를 비교하여 구하고 이를 이용하여 충전탑에서의 breakthrough curve를 예측하여 실험결과와 비교하였다.

결과 및 토론

갈조류인 *Undaria pinnatifida*를 실제 폐수처리 공정에 이용하기 위하여 고정화를 행하였다. 자연계에 존재하는 키틴으로 부터 만들어진 키토산은 양이온 고분자이므로 두개의

음이온기를 갖는 물질을 통해 고정화를 수행하는데 산에 노출되는 시간이 길어지면 음이온들이 점차로 수소이온과 결합하여 침전되므로 만들어진 Bead가 풀어지는 단점이 있다. 이를 막기 위하여 glutaraldehyde와 같은 dialdehyde기를 갖는 화학 물질을 이용하여 가교결합을 시켰다. 그러나 가교 결합후에도 만들어진 담체는 수용액상에서 내부의 algae가 swelling현상을 일으켜서 Bead의 강도를 약화시키는 것이 관찰되었다. 이를 막기 위하여 다시 이 Bead를 epichlorohydrin을 이용하여 가교시킴으로써 swelling ratio를 줄이고 충전이 가능한 원형의 *Undaria pinnatifida* 고정화 담체를 얻었다. 이 담체를 이용하여 pH = 4에서 흡착곡선을 구하였는데 Fig. 1에서와 같이 동일 pH에서 *Undaria pinnatifida*와 거의 같은 180 mg Pb / g dry resin 정도의 흡착능을 보이는 것을 알 수 있었고 더우기 낮은 농도에서 높은 흡착능을 보이는 것을 알 수 있어서 향후 저농도의 폐수에 적용할 때 좋은 효율을 보일 수 있음을 알 수 있었다. HCL을 이용하여 연속적인 흡착과 탈착을 반복하여 실험한 결과 흡착능의 변화가 거의 없음을 확인 할 수 있었다.

공정을 묘사하는데 있어서 축방향의 분산, 흐름에 의한 이동, bead외부의 액막에 대한 물질저항, bead안의 pore에서의 물질전달저항등을 고려한 식을 사용하였으며 반응기에서의 지름방향의 분산은 반응기가 비교적 작기 때문에 무시하였으나 반응기의 지름이 커지면 지름방향의 분산도 고려해야 한다. 충전반응기에 대한 변수 추정을 위하여 각기 다른 세 가지의 실험과 모델식에 의한 모사 결과를 비교하여서 bead내의 유효 확산 계수 $D_{pe} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{sec}$, 막 물질 전달 계수 $k_f = 1.82 \times 10^{-5} \text{ m/sec}$, 축 분산 계수가 있는 무차원수인 pecklet 수 $Pe_p = 0.22$ 의 값을 얻었다.

담체를 반응기에 충전한 뒤 9ppm의 Pb synthetic wastewater를 5 ml/min으로 흘려보내면서 처리하여 실제 연속공정에서의 사용가능성과, 모델링에 의한 예측결과와 실제 실험결과를 비교하여 보았다. Fig.2 에서 볼 수 있듯이 약 400 bed volume까지 1ppm이하의 유출수 농도를 나타내었는데 이 때까지의 흡착량은 전체 사용가능 흡착량의 50%에 해당하는 것으로 비교적 좋은 결과를 나타내었고 모델식에 의한 예측 결과도 실제 실험결과와 경향과 일치함을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] Messenger, A. J. M. in *Comprehensive Biotechnology*, vol 3., ed. Young, M., Pergamon Press, 275 (1985).

[2] Volesky B., in Biosorption of Heavy Metals ed. B. Volesky, CRC Press, 8-63 (1990).

[3] Kim, Y. H., Y. J. Yoo and H. Y. Lee, Characterization of Lead Adsorption by *Undaria pinnatifida*, Biotech. Letters, 17, 3, 345-350 (1995).

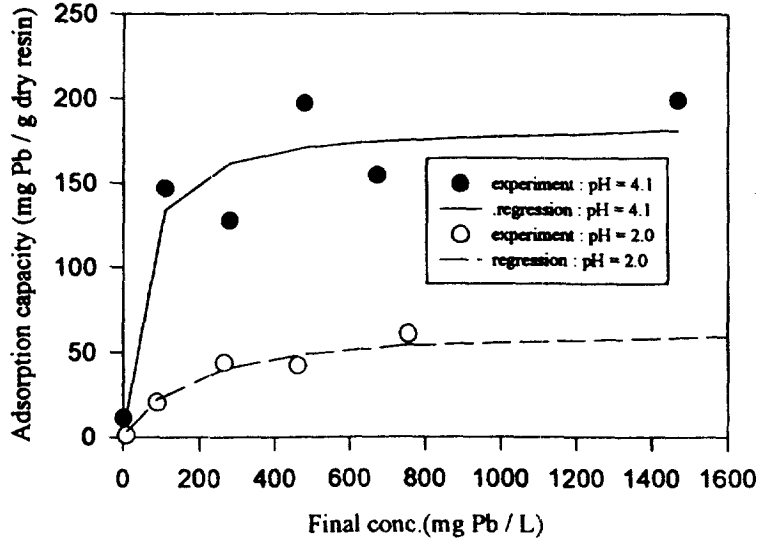


Fig. 1 Equilibrium curve for immobilized *Undaria pinnatifida* at different pH

pH = 4.1 regression result : $Q = 183$ $K_L = 0.023$

pH = 2.0 regression result : $Q = 67$ $K_L = 0.00258$

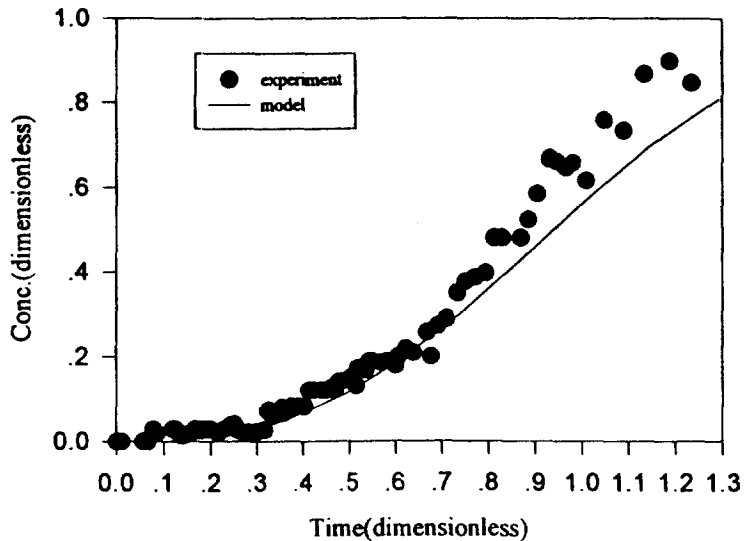


Fig. 2 Comparison between column work and model prediction
input : 9ppm Pb solution
bed height : 18cm bed diameter : 3cm