

Biosorption에 의한 아연-시안 착화합물의 제거

박순규, 정재훈, 김승재
전남대학교 환경공학과

Removal of zinc-cyanide complexes by biosorption

Sun Kyu Park, Jae Hoon Chung, Seung Jai Kim
Department of Environmental Engineering, Chonnam National University,
Gwangju 500-757, Korea

서론

최근 들어 날로 심각해져 가는 각종 환경오염, 특히 수질오염 문제는 생태계를 파괴하며 인체에 치명적인 영향을 미치는 등 더 이상 방치할 수 없는 상황에 직면해 있다. 특히 도금폐수는 함유된 각종 유해성분 중 중금속으로 인하여 주변하천이나 토양에 치명적인 오염을 유발하는 가장 유독한 산업폐수 중의 하나로 인식되어 왔으며, 타 산업폐수와 비교하면 그 양은 적으나 유해도가 높고, 도금공정중에 발생하는 Cr, Ni, Cu, Zn 등의 유해금속이나 유독성이 높은 CN화합물을 함유하고 있다.

폐수중 중금속 시안화합물을 처리하는 방법으로는 알칼리 염소 산화법, 철염에 의한 처리, 오존 처리, 과산화수소 처리 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 처리비용이 많이 소요될 뿐만 아니라 생성되는 부산물이 많아 이차 오염원이 되는 단점이 있다[1].

또한 이러한 물리·화학적인 방법 이외에도 박테리아, 곰팡이, 그리고 조류(algae)와 같은 미생물들을 이용한 생체흡착법(biosorption)을 이용하여 폐수중 오염물질을 흡착 및 회수실험에 많은 연구가 수행되고 있다.

생체흡착(biosorption)에 관한 초기 연구는 미생물의 세포표면이나 세포질에 다양한 형태로 존재하는 biopolymer들이 여러 중금속 이온에 대한 binding site를 가지는 특성이 있으므로 중금속을 함유하는 물에서 중금속 양이온을 선별적으로 제거하는 방향으로 이루어져 왔으나[2], 최근에는 biomass에 의한 anion이나 metal-complexes의 제거에 biosorption을 적용하는 연구가 많이 수행되어지고 있다[3].

본 연구에서는 도금폐수 내에 아연과 시안이 함께 존재할 때 각 이온 뿐만 아니라 시안-아연 착화합물이 형성되므로[4], *Aspergillus*속에 속하는 *Aspergillus niger*를 이용하여 제거하는 연구를 수행하였으며, 중금속의 농도 및 온도의 영향을 고려하였다.

실험 및 분석

본 연구에서 사용된 흡착제는 *Aspergillus niger*라는 fungi로서 30°C, 120rpm으로 120시간 배양(Sang Woo Scientific Co. SW - 90F)한 후 건조·분쇄하고 표준체(U.S. standard testing seive)를 이용하여 실험에 사용할 흡착제(평균직경; 122.5 μm)를 준비하였다. 수용액은 Sodium cyanide(NaCN)와 Zinc Nitrate($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 2차 증류수에 용해시켜 필요한 농도로 제조하였다. 시안과 아연 착이온의 형성 적정 조건을 유지하기 위하여 1 mol/L의 NaOH를 이용하여 합성폐수의 pH를 12로 유지하였다.

흡착평형실험은 300ml 삼각플라스크에 원하는 농도로 조제한 시료용액 100ml를 주입

한 다음, 100mg의 biomass를 넣고, 일정 온도에서 150rpm으로 24시간 교반시켜 반응이 평형에 도달되도록 한 후, 상등액 중의 잔류이온농도를 측정하는 방법으로 수행하였다.

유출수중의 시안과 아연의 농도는 각각 시안이온전극(Orion 9606), ICP(Leeman 010-2106)을 사용하여 측정하였다. 특히 시안이온전극으로는 아연과 착이온을 형성하고 있는 시안을 분석하지 못하므로 측정하기 전에 EDTA로 착이온을 분해·증류하는 과정을 거쳐야 한다[5]. 채취한 시료는 10분동안 10,000rpm으로 원심분리하여 상등액을 적절히 희석한 후 농도를 측정하였다.

결과 및 고찰

아연과 시안이온의 농도 및 온도 변화에 따른 *A. niger*에 의한 포화흡착량을 측정하여 Fig. 1과 Fig. 2에 도시하였다. 흡착실험의 온도는 15°C, 25°C, 35°C였으며, 수용액 중 몰농도비($Q=T_{CN}/T_{Zn}$)는 4로서 아연과 시안의 농도는 각각 25 ~ 200 mg/L, 40 ~ 320 mg/L이었다. 시안과 아연의 몰농도비(Q)가 4일 경우 수용액중에는 약 90%정도가 $Zn(CN)_3^-$ 과 $Zn(CN)_4^{2-}$ 형태의 착이온으로 존재한다.

생체흡착제의 g당 제거되어지는 아연과 시안의 농도(mg)는 $Q = \left(\frac{C_o - C_i}{m} \right) V$ 로 표현되며, Fig 1과 Fig 2에서 볼 수 있듯이 온도가 증가할수록 흡착량이 증가하였고, 35°C에서 아연과 시안이온의 초기농도가 2.29mM, 9.16mM일 경우 각각 3.26mg Zn/g biomass, 6.27mg CN/g biomass를 흡착하였다. 이는 biomass 표면에 존재하는 carboxylate, hydroxyl, sulphate, amino group등과 같은 작용기들이 착이온들과 화학적인 결합을 통해 제거되었음을 보여준다.

상기 결과를 아연 이온에 대하여 Langmuir 모델과 Freundlich 모델에 적용시켜 구한 상수 값을 Table. 1과 Table. 2에 각각 나타내었다. Table. 1과 Table. 2에 보듯이 Langmuir 모델에 대해 상관계수, R^2 의 값은 0.94인 반면 Freundlich 모델의 경우 R^2 의 값이 0.83 및 0.84로 Freundlich식에 비하여 Langmuir식의 상관관계가 우수하였다. Fig. 3은 아연 이온의 흡착평형 데이터를 Langmuir식에 적용해서 plot 하였으며, 실험치와 대체로 잘 부합됨을 알 수 있었다.

References

1. Muller, K.R., "Chemical Waste(Handling and Treatment, Springer-Verlag)", Berlin Heidelberg, (1986)
2. Kapoor, A., & Viraraghavan, T., "Fungal Biosorption - An Alternative treatment Option for Heavy Metal Bearing Wastewaters: A Review", *Bioresource Technology.*, 53, 195-206, (1995)
3. Milot, C., Guibal, E., Roussy, Z. R and LeClirec, P., "Chitosan gel beads as a new biosorbent for molybdate removal", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Reviews*, 293-308, (1997)
4. A. E. Short et al., "The GM-IX process - A Pilot Study for Recovering Zinc Cyanides", *J. of Env. Sci. & Health, Part A*, 32, 1 (1997)
5. A. Gupta, "Recovery of Metal-Cyanide Complexes from Electroplating Wastewaters by Ion Exchange", Ph.D Theses. (1985)

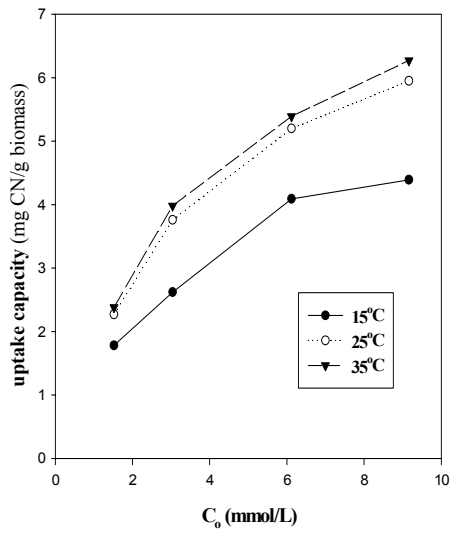


Fig. 1. Biosorption capacity of zinc ion on change of temperature

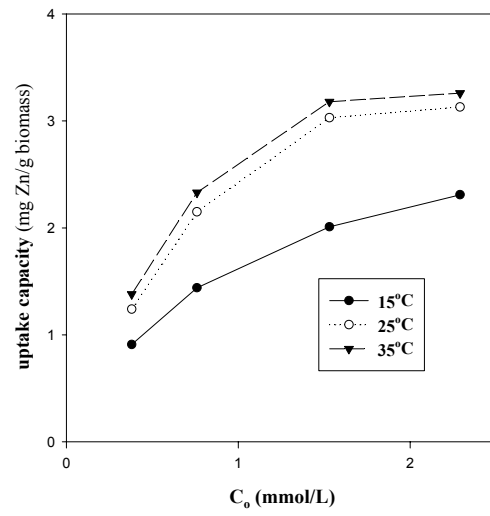


Fig. 2. Biosorption capacity of cyanide ion on change of temperature

Table 1. Langmuir model parameters on uptake of zinc ion by *Aspergillus niger*

Temperature	q_m	b	R^2
15 °C	0.068	1.318	0.945
25 °C	0.068	1.15	0.944
35 °C	0.053	0.089	0.943

Table 2. Freundlich model parameters on uptake of zinc ion by *Aspergillus niger*

Temperature	K	1/n	R ²
15 °C	0.024	0.541	0.887
25 °C	0.034	0.515	0.848
35 °C	0.036	0.398	0.838

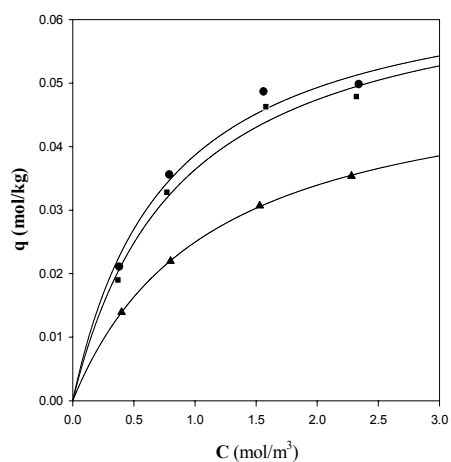


Fig. 3. Langmuir isotherms of zinc ion at different temperature