

흡착평형모델에 의한 폐슬러지의 중금속 생체흡착특성 고찰

이창한, 안대명, 김성수, 조석호, 안갑환*
 부산가톨릭대학교 환경과학부
 (khahn@cup.ac.kr*)

Biosorption properties of heavy metal in waste sludge for the equilibrium model of adsorption

Chang Han Lee, Dae Myung An, Seong Soo Kim, Seok Ho Cho, Kab Hwan Ahn*
 School of Environmental Science, Catholic University of Pusan
 (khahn@cup.ac.kr*)

서론

급속한 산업화에 따라 다양한 형태로 방출되는 중금속들은 자연생태계에 치명적인 위협 요소가 되고 있다. WHO에서도 각종 중금속에 대한 규제농도를 음용수에 대해 일정농도 이하로 엄격한 규정을 하고 있다. 중금속 함유 폐수의 처리방법은 침전법, 이온교환법, 분리막법, 활성탄 흡착법, 전기화학적처리법, 기포분리법, 증발회수법 및 생체흡착법 등이 있다¹⁾. 수산화침전법은 슬러지의 다량 발생으로 인한 2차 처리의 문제점과 처리비용이 높아지는 단점이 있으며, 이온교환수지는 Na, K, Mg, Ca 등과 같은 경금속이 존재 할 때 효율이 낮아지는 단점이 있다. 중금속을 효과적으로 제거하기 위해 이온교환수지와 같은 성능과 특성을 가지면서 구하기 쉽고 가격이 저렴한 생체물질을 이용한 생체흡착(biosorption) 연구가 활발히 이루어지고 있다^[1]. 생체흡착은 중금속이 생물체 표면이나 내부로 물리 화학 및 생물학적 상호작용에 의한 이온교환, 흡착, complexation 등 다양한 기작에 의해 생체흡착(biosorbents) site에 결합(binding)하여 수용액으로부터 중금속이 제거 분리되는 것이다. 생체흡착제로는 식물, 해조류 및 미생물 등이 이용되고 있다. 활성슬러지에서 반송되는 폐슬러지는 대부분 혼합 미생물들로 구성되어 있으며, 이들 Extracellular polymer(ECP)는 carboxil, amino, phosphate, hydroxyl, sulfate 등과 같은 표면흡착기능을 가지고 있어 생체흡착제로 사용이 가능하다^[2-3].

생활하수를 처리하는 과정에서 발생하는 폐활성슬러지는 대부분 혼합미생물로 구성된 유기성슬러지로서 현재 슬러지 직매립이 금지되어 직매립하였던 하수슬러지는 대부분 해양배출에 의존하고 있는 실정이다. 슬러지의 해양투기로 해양의 적조발생의 증가, 해저질에 중금속의 축적 및 해양생물체내에 유해물질 농축에 의한 국민 건강의 위해가 우려되어 해양수산부에서는 해양투기 억제 정책을 추진하고 있다.

생체흡착제에 의한 중금속 흡착은 온도, pH, 그리고 중금속과 흡착제의 초기농도와 같은 여러 가지 물리화학적 인자들의 영향을 다른 연구결과에서 제시된 바 있다. 그러나 하수처리장에 발생하는 폐슬러지의 생체흡착에 대해서는 정성 및 정량적인 특성에 대한 고찰이 미미하였다.

본 연구에서는 폐슬러지를 중금속 흡착제로의 사용 가능성을 조사하고자 Pb(II), Cu(II), Cr(II), 그리고 Cd(II)의 각 농도 조건에서 흡착실험을 수행하여 Freundlich와 Langmuir 흡

착평형 모델에 기본적인 흡착특성을 평가하고자 하였다. 또한 흡착된 폐슬러지를 효율적으로 분리하기 위해서 가압 용존부상법(DAF ; Dissolved Air Flotation)을 사용하여 고액분리효율을 평가하였다.

본론

1. 실험 및 방법

1.1 중금속 흡착

중금속 흡착에 사용된 흡착제는 도시 생활하수를 처리하는 부산 S하수종말처리장의 2차 침전지에서 발생하는 폐활성슬러지를 이용하였다. 폐슬러지는 생체흡착 실험 시작 전에 탈이온수로 3회 세척하여 실험에 이용하였다. 폐슬러지 농도는 105℃에서 건조하여 데시케이터에서 1시간 동안 방냉한 후 건조중량을 측정하였다. 중금속 용액은 시약급 $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_2$, 및 $Cd(NO_3)_2$ 를 일정한 농도의 용액으로 제조한 후 희석하여 사용하였다. 흡착 실험은 폐 슬러지 현탁액, 50mL와 중금속용액, 50mL를 각각 원하는 농도의 2배가 되도록 준비하여 300mL의 삼각플라스크에서 부피비로 혼합한 후 진탕배양기에서 100rpm으로 교반하면서 온도, 30℃에서 중금속과 폐슬러지 농도를 변화시키면서 생체흡착실험을 수행하였다. 일정시간마다 적당량의 시료를 채취하여 3000rpm에서 5분간 원심분리하여 상등액을 채취한 후 희석하여 원자흡광광도계(Shimadzu AA-670)로서 중금속 농도를 측정하였다.

1.2 흡착평형 모델

중금속 이온이 평형에 도달하면 폐슬러지 단위 무게당 흡착량은 잔류 중금속이온의 평형농도 함수로서 흡착등온식으로 나타낼 수 있다. 흡착등온식은 폐슬러지와 중금속 이온 상호간의 흡착특성에 의해 결정되므로 흡착등온 관계로부터 폐슬러지의 흡착상태를 정량화하여 흡착제로써의 성능을 평가할 수 있다. 본 실험에서는 Freundlich와 Langmuir 등온식을 평형등온 실험 자료에 적용하였다.

Freundlich 흡착등온식은 다음과 같이 표현된다.

$$q = K \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (1)$$

여기서 q 는 흡착제 무게당 흡착된 중금속 이온의 질량(mg/g biomass), C_{eq} 는 잔류중금속 이온의 평형농도(mg/L), K 와 $1/n$ 은 Freundlich 상수로서 흡착제의 특성에 따라 결정되는 매개변수이다.

Langmuir 흡착등온식은 단분자 흡착으로 가정하여 얻어진 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q = \frac{bq_{eq}C_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (2)$$

여기서 q 는 흡착용량(mg/g biomass), b 는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수, q_{eq} 는 최대 흡착량(mg/g biomass), C_{eq} 는 용액의 평형농도(mg/L)이다.

1.3 폐슬러지 가압부상분리

폐슬러지의 가압부상분리 실험은 DAF-jar tester(ECE engineering Co., Ltd)를 사용하여 회분식으로 수행하였다. 중금속이 흡착된 폐슬러지는 중금속 혼합용액 1L에 가압수를 0.2L 주입하여 가압부상분리하였다. 가압부상조건은 실온에서 교반강도 182.6 sec⁻¹인 조건에서 5분동안 생체흡착을 시켰다. 중금속이 흡착된 폐슬러지는 5~6 kg_t/cm²로 가압된 가압

수를 주입하여 10분동안 부상시켰다. 폐슬러지와 용액이 분리된 것을 확인한 후 부상조 하부에서 시료를 채취하여 UV/VIS spectrophotometer와 원자흡광광도계를 사용하여 폐슬러지와 중금속 농도를 측정하였다.

2. 결과 및 고찰

Pb(II), Cu(II), Cr(II), 그리고 Cd(II)의 농도 범위를 125 mg/L에서 1000 mg/L로 변화시키면서 평형농도(C_{eq})와 흡착량(q_{eq})을 Fig. 1에서 비교하였다. Pb(II)는 낮은 중금속 농도에서도 흡착 평형에 도달하였으며, 흡착평형상태에서 약 500 mg/g로서 높은 흡착량을 나타내었다. Cu(II)와 Cr(II)은 흡착량에 있어서는 약간 차이를 보이지만 초기농도 125 mg/L에서 평형농도(C_{eq})가 76.0 mg/L와 42.0 mg/L로서 빠르게 증가한 후 초기농도 500 mg/L에서 거의 평형에 도달하였다. Cd(II)는 3가지 중금속류와는 달리 초기농도가 500 mg/L이상에서도 흡착량이 증가하는 경향을 나타내었다.

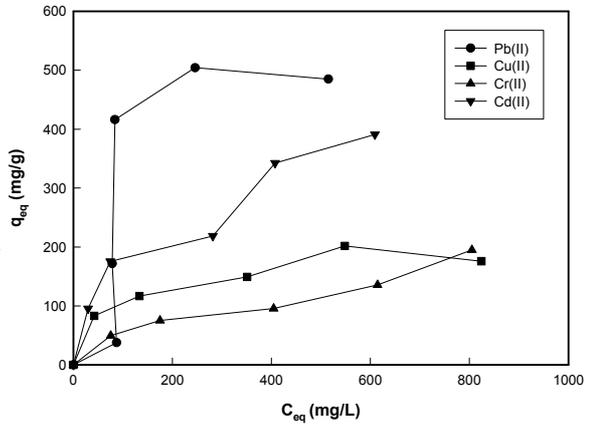


Fig. 1. The comparison of adsorption isotherms of Pb(II), Cu(II), Cr(II), and Cd(II) to waste sludge(T : 30°C, X : 0.5 g/L).

Table 1

Comparison of the individual Langmuir and Freundlich adsorption constants for Pb(II), Cu(II), Cr(II), and Cd(II).

Component	Langmuir model			Freundlich model		
	Q^0 (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R^2	$K_F((\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^n)$	n	R^2
Pb(II)	588.2353	0.00017	0.7139	40.0288	2.3679	0.4865
Cu(II)	196.0784	0.00162	0.9743	29.0088	3.5224	0.9436
Cr(II)	416.6667	0.00059	0.9401	5.2624	1.9550	0.9469
Cd(II)	158.7302	0.00701	0.9532	1.1022	588.2353	0.7139

Table 1은 Pb(II), Cu(II), Cr(II), 그리고 Cd(II)의 평형흡착농도(C_{eq})와 흡착량(q_{eq})를 이용하여 Langmuir(Fig. 2)와 Freundlich(Fig. 3) 흡착등온식으로서 모사해 보았다. Pb(II)는 평형 조건에서 흡착량이 높게 나타났지만, Langmuir와 Freundlich 흡착등온식에서 R^2 가 각각 0.7139와 0.4865로서 잘 모사될 수 없었다. Cu(II)는 Langmuir 흡착등온식에서 $R^2=0.9743$ 과 Freundlich 흡착등온식에서 $R^2= 0.9436$ 으로서 두 모델로서 잘 모사할 수 있었다. Cd(II)는 서도 Cu(II)와 같이 Langmuir 흡착등온식에서 $R^2=0.9532$ 로서 $R^2=0.7139$ 인 Freundlich 흡착 등온식 보다 잘 모사되었지만, 초기농도 250 mg/L(74.5 mg/L)이하에서는 Langmuir 흡착등온 식에 더 접근하였다. 기존의 연구결과[4-5]에 의하면 $1/n$ 이 0.1에서 0.5 범위이면 흡착제의 성능이 우수하다고 보고되고 있다. 4가지 중금속 중에는 Cd(II)에 대한 흡착제로서 폐슬러지는 $1/n$ 이 0.5115로서 흡착제의 재생 및 회수에 대한 경제성 문제만 해결된다면 사용이 가능할 것으로 사료되었다.

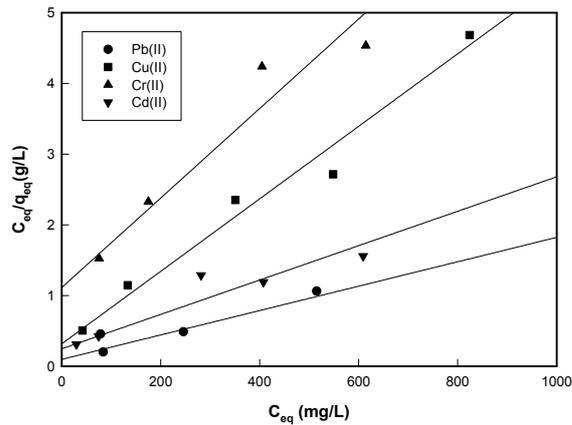


Fig. 2. The mono-component Langmuir adsorption isotherms of Pb(II), Cu(II), Cr(II), and Cd(II)(T:30°C, X: 0.5g/L).

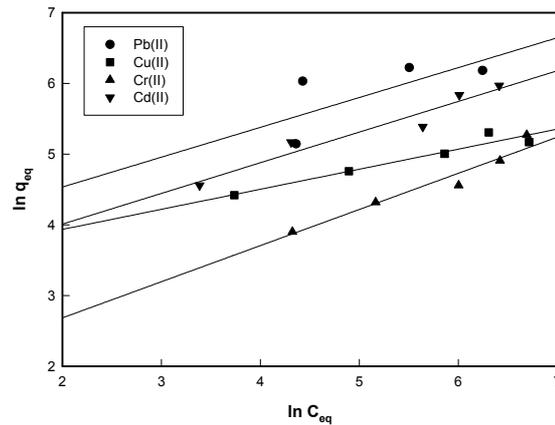


Fig. 3. The mono-component Freundlich adsorption isotherms of Pb(II), Cu(II), Cr(II), and Cd(II)(T:30°C, X: 0.5g/L).

본 실험에서 Pb(II)와 Cd(II)의 경우 0.5 g/L의 생체흡착제로 60분이 경과하였을 때 잔류 평형농도는 각각 363.5 mg/L와 287.0 mg/L가 되어 273.0 mg Pb/g biomass와 426.0 mg Cd/g biomass의 흡착량을 보였으며, Cu²⁺와 Cd²⁺의 경우 잔류 평형농도는 각각 381.8 mg/L와 455.9 mg/L가 되어 236.5 mg Pb/g biomass와 88.2 mg Cd/g biomass의 흡착량을 보였다. Pb(II)와 Cd(II)의 경우 2.0g/L에서 잔류 평형농도는 각각 154.6 mg/L와 285.5 mg/L로 흡착량은 172.7 mg Pb/g biomass와 107.3 mg Pb/g biomass이었으며, Cu(II)와 Cr(II)의 경우 2.0g/L에서 잔류 평형농도는 각각 353.0 mg/L와 424.3 mg/L로 흡착량은 73.5 mg Cu/g biomass와 37.9 mg Pb/g biomass이었다. 4종의 중금속에서 모두 생체흡착제의 농도가 증가함에 따라 단위생체흡착제당 중금속흡착량은 감소하는 경향을 보였다. 이는 생체흡착의 농도가 높은 경우 흡착할 수 있는 site가 남아 있더라도 세포벽과의 정전기적 인력, 흡착강도, 중금속의 이온반경, 흡착제 과다로 인한 충돌, 슬러지 플록 내의 양이온과의 이온교환 등과 같은 여러 가지 요인 때문에 미흡착 부위가 남아 있는 것으로 사료되었다[6].

참고문헌

1. N. S. Wei, "Removal of heavy metals from wastewaters", B&L Information Services, Toronto, pp. 4(1980).
2. Leusch A. et al., "Solution and particles effects on the biosorption of heavy metals by seaweed biomass", Appl. Biochem. & Biotech., Vol. 61, pp. 231-249(1996).
3. John N. Lester, "Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes", CRC press, pp. 41-68(2000).
4. Z. Aksu et al., "Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge", Wat. Res., Vol. 36, pp. 3063-3073(2002).
5. 안갑환과 서근학, "Saccharomyces cerevisiae에 의한 Pb 생체흡착", 한국생물공학회, 11, 2, pp. 173-180(1996).
6. Eric F. and R. Jean-Claude, "Heavy biosorption by fungal mycelial by-products : mechanisms and influence of pH", Appl. Microbiol. & Biotech., Vol. 37, pp. 399-403(1992).