

지렁이 분변토의 중금속흡착능에 관한 기초연구

손희정, 김형석, 송영채,* 성낙창, 김수생

동아대학교 환경공학과
*한국해양대학교 해양환경공학과

A Fundamental Study on the Adsorption Capacity of Heavy Metals by Earthworms Cast

Hee-Jeong Son, Hyeong-Seok Kim, Young-Chae Song*
Nak-Chang Sung, Soo-Saeng Kim

Department of Environmental Engineering, Dong-A University
Pusan, Korea

*Department of Marine Environmental engineering, Korea Maritime University
Pusan, Korea

ABSTRACT

The purpose of this study is the evaluation of adsorption capacity of casts for heavy metals comparing with the activated carbon. The casts was obtained from vermicomposting of the mixed organic sludges which were generated from the treatment facilities for leather wastewater and cattle wastewater. The physico-chemical characteristics of cast was investigated. Also, the batch adsorption experiments of cast and activated carbon for heavy metals were carried out, and the results were analyzed by Freundlich isotherm. The buffering capacity to the acidic wastewater was founded in the cast, and the cation exchange capacity of cast impling adsorption capacity for soluble substances was evaluated as about 55 me/100 g. Those were implied that the cast have a large potential as a good adsorbent for soluble pollutants in wastewater. From the results of batch experiments, the removal efficiencies of tested various heavy metals including Pb, Cu, Cd, and Cr were very high value as 89~98% for the activated carbon, and 80~95% for the casts except for Zn. The adsorption equilibriums for the two materials were achieved within 90 minutes. The order of preferable metals in the adsorption was found to be Pb>Cu>Cd>Cr>Zn on the cast and to be Pb>Cd>Cu>Cr>Zn on the

activated carbon, respectively. From the above results, it might be concluded that cast is effectively available as a good adsorbent to treating the heavy metal bearing wastewater.

Key words : Earthworm, Cast, Leather waste sludge, Heavy metal, Activated carbon, Adsorption, Adsorbent, Freundlich isotherm

요 약 문

본 연구에서는 중금속에 대한 지렁이 분변토의 흡착특성을 활성탄과 비교함으로써 중금속 함유폐수처리를 위한 경제적인 흡착제로서 활용가능성을 평가하기 위한 연구를 수행하였다. 지렁이를 이용한 퇴비화에 사용된 슬러지는 피혁슬러지와 우분슬러지를 7:3으로 혼합하여 부숙시킨 것을 사용하였다. 분변토의 물리화학적 특성을 평가하기 위한 용출실험으로부터 분변토는 약간의 pH의 완충능력과 55.1 me/100g의 양이온교환능력을 가지는 것으로 평가되었다. 분변토의 중금속에 대한 흡착평형시간은 90분 이내로서 활성탄과 큰 차이가 없었으며, Pb, Cu, Cd, Cr, Zn의 제거효율은 활성탄이 각각 98%, 93%, 94%, 89%, 82%, 분변토는 95%, 90%, 88%, 80%, 66%로 평가되었다. 흡착제 양의 변화에 따른 흡착특성을 Freundlich 등은 흡착식으로 해석한 결과 $1/n$ 값은 분변토의 경우 0.28~0.74로서 활성탄의 0.29~0.56에 근접하는 결과를 얻을 수 있었으며, 이 결과로부터 분변토를 경제적인 중금속흡착제로 사용 가능한 것으로 평가되었다. 또한, 분변토의 중금속 성분별 흡착선호성향을 활성탄과 비교 분석한 결과 분변토는 Pb>Cu>Cd>Cr>Zn의 순이었으며, 활성탄은 Pb>Cd>Cu>Cr>Zn의 순이었다.

핵심낱말 : 지렁이, 분변토, 피혁슬러지, 중금속, 활성탄, 흡착제, Freundlich 등은흡착식

1. 서 론

대다수의 중금속은 분해되지 않고 강한 생리작용을 가지기 때문에 생물체에 과량이 축적될 경우 단백질, 핵산 등의 생체성분과 반응하여 강한 독성을 나타낸다. 중금속 함유폐수는 폐광산, 도금공장, 합금공장, 안료공업 등으로부터 발생하는 것으로 보고되고 있으며, 구미 선진국들을 중심으로 지난 20여년 동안 화학적 침전법, 이온교환법, 활성탄흡착 등과 같은 처리기술에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다(Metcalf and Eddy, 1979). 그러나, 화학적 침전법은 다량의 슬러지가 발생할 뿐만 아니라 약품비 등의 유지운영비가 상대적으로

고가이기 때문에 산업체에서 생산제품의 단가상승의 주요한 원인으로 지적되고 있다. 활성탄 흡착 및 이온교환법은 각종오염물질에 대한 적용성이 우수하기 때문에 오늘날 용수처리 및 각종 산업폐수의 고도처리에 효과적으로 이용되고 있는 것으로 보고되고 있다(Perry *at al.*, 1984; Schweitzer, 1979). 그러나, 활성탄은 원료 및 그 제조방법에 따라 오염물질의 제거특성에서 큰 차이를 보일 뿐만 아니라 상대적으로 고가이기 때문에 중금속 함유폐수처리에 있어서는 유지관리비가 많이 든다는 단점이 지적되고 있다. 따라서, 오늘날 경제적인 활성탄 원료의 선택과 제조방법에 대한 연구와 더불어 폐기물을 재활용한 경제적인 흡착제의 개발 등에 대한 연구들이 진행되고 있다(木村 優,

1983). Friedmand & Waiss(1972)는 농업부산물을 이용한 수은이온의 제거에 관한 연구결과를 보고하였으며, Masri & Friedman(1974)은 양모를 중금속의 흡착에 이용하였고, Randall 등(1978)은 본피와 Peanut skin을 그리고 Vagn & Schierup(1981)은 보리짚에 CaCO_3 를 처리하여 중금속 제거 실험을 수행하였으며 상당량의 중금속이 이들 물질에 흡착되는 것으로 보고하였다. 국내에서는 김 등(1986)은 활성화한 왕겨를 중금속제거에 이용하였으며, 김 등(1994) 및 박 등(1992)에 의해서 연탄재의 중금속 흡착능에 대해서 연구된 바 있다. 우리나라의 산업폐기물 발생량은 91년 기준으로 연간 2천 1백만톤에 달하고 있으며 이중 유기성슬러지가 약 23%를 차지하고 있는 것으로 보고되고 있다(환경부, 1992). 따라서, 유기성슬러지의 경제적 및 효율적인 처리·처분을 위하여 정부에서는 지렁이를 이용한 퇴비화를 유기성폐기물의 처리기술의 하나로 고시(환경처, 1996)하고 이의 활용을 권장하고 있는 실정이다. 이 기술은 지렁이로 하여금 유기성슬러지를 섭취하게 하고 배설물의 형태로 안정화된 작은 단립상의 분변토를 생산케하는 것으로서(고재경, 1992), 이때 생산된 분변토는 지렁이의 생육조건에 따라 차이가 있으나 비표면적이 크고 이온치환능력이 뛰어난 다공질체인 것으로 보고되고 있다(이길철 등, 1993).

본 연구에서는 지렁이를 이용한 유기성슬러지의 퇴비화처리에 부산물로 발생한 분변토를 중금속 함유폐수 처리를 위한 경제적인 흡착제로서의 활용가능성을 평가하기 위하여 여러가지 중금속에 대한 흡착특성을 조사하고 활성화탄과 비교 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

지렁이를 이용하여 피혁슬러지와 우분슬러지를

7:3으로 혼합한 슬러지를 퇴비화한 뒤 이때 발생한 분변토를 분리 수집하였으며, 충분히 풍건후 KS 표준체로 체분석하여 10번체(2 mm)를 통과하고 20번체(0.85 mm)에 남는 입경 0.85~2 mm의 것만을 취하여 흡착실험에 사용하였다. 대조실험을 위한 흡착제로는 활성화탄을 사용하였는데 시판되는 입상활성탄을 분변토와 같은 방법으로 체분석하여 0.85~2 mm의 것만을 취하였다. 흡착실험에 사용된 피흡착제 중금속은 Zn분말, Cd분말, CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 을 사용하였으며, 각각에 대한 1000 mg/L의 표준용액을 제조 후 필요에 따라 희석하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 용출실험

함수능력과 양이온교환능력 등의 분변토 특성을 조사하기 위하여 분변토와 증류수를 1대 10의 비율로 혼합 후 25°C에서 4시간 동안 200 rpm으로 교반하면서 용출시험을 수행하였다. 이때 사용된 증류수의 pH는 5.9이었으며, 용출된 시료는 분취하여 3500 rpm으로 20분간 원심분리한 뒤 그 상등액을 Standard Methods에 따라 분석하였다.

2.2.2 흡착실험

어떤 물질이 흡착에 대하여 평형 도달하는 시간과 흡착량은 흡착제의 특성, 교반강도, 온도 등에 따라 차이를 보이는 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 분변토에 대한 중금속의 흡착평형 도달시간을 활성화탄과 비교평가하기 위한 연구를 수행하였다. 먼저 중금속 표준용액을 이용하여 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr의 농도가 각각 25 mg/L이 되도록 희석하고 pH를 6.0으로 조정한 합성폐수 400 mL를 준비하였다. 준비된 합성폐수 200 mL씩을 300 mL 삼각플라스크 2개에 각각 주입하고 건조된 분변토와 활성화탄 2g씩을 각각 혼합하여 25°C의 진탕교반기에서 150 rpm으로 교반하였다. 그

후 미리 정해진 흡착시간 간격에 따라 10 mL씩의 시료를 분취하여 3500 rpm으로 20분간 원심분리 하였으며, 그 상정액을 검액으로 하여 각 중금속의 잔류농도를 원자분광광도계를 이용하여 분석하였다.

2. 2. 3 단일성분의 등온흡착실험

분변토와 활성탄에 대한 중금속의 흡착특성을 비교평가하기 위해 각 흡착제의 양을 변화시켜 흡착제 주입량에 따른 각 중금속성분의 농도변화를 측정하기 위한 실험을 수행하였다. 분변토와 활성탄을 건조중량 기준으로 각각 1, 2, 3, 4g 취한 각 플라스크에 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr의 농도가 각각 25 mg/L가 되도록 희석한 용액 200 mL를 준비하였으며, 이 용액의 pH를 6으로 조정후 25°C의 진탕기에서 150 rpm으로 3시간 진탕한 후 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 3500 rpm으로 20분간 원심분리하여 그 상정액을 검액으로 하였고 그 결과를 Freundlich 등온흡착식으로 분석하였다.

$$\text{Freundlich isotherm: } X/M = KC^{1/n}$$

여기서, X: 흡착제에 흡착된 피흡착물의 양(무게) [μg]

M: 흡착제의 양(무게) [g]

K: 흡착용량과 관계되는 Freundlich 흡착계수 [$\mu\text{g/g}$][ℓ/mg]^{1/n}

n: 흡착강도와 관계되는 상수

C: 흡착평형시 용액속에 잔류하는 피흡착물의 농도 [mg/g]

2. 2. 4 복합성분의 등온흡착실험

분변토와 활성탄의 상대적 중금속 흡착량을 비교하기 위해 건량기준 2g의 분변토와 활성탄을 각각 300 mL 삼각플라스크에 취하고 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr를 25 mg/L로 만든 혼합용액 200 mL의

pH를 6으로 조정후 25°C의 진탕기에서 3시간 150 rpm으로 진탕하였으며, 10 mL의 시료를 채취하여 3500 rpm으로 20분간 원심분리한 뒤 그 상정액을 검액으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 용출실험

본 연구에서 사용된 분변토의 물리화학적 특성 분석 및 용출 시험결과는 Table 1과 같다. 이 표에서 보는 바와 같이 분변토는 함유율은 약 49%였으며, 고형분 중 휘발성 성분의 함량은 약 40%로 평가되었다. 용출시험후 용출액의 pH는 초기 5.8에서 7.2로 약 1.3이 상승하였으며, 이것은 분변토가 산성폐수를 중화시킬 수 있는 완충능력을 가지고 있기 때문인 것으로 평가되었다.

본 실험에서 사용된 분변토의 양이온 교환능력은 55.1 me/100g로 평가되었으며, 이 값은 문헌에 보고되고 있는 활성탄의 185 me/100g에는 못미치나 토양의 6.27~13.06이나 연탄재의 2.53~2.87보다는 월등하여 이들에 비해서는 여러가지 용존물질들에 대한 분변토의 흡착능이 우수할 것으로 예측된다(北川睦夫, 1995). 용출액의 중금속 함유량이 미량 검출된 것은 피혁슬러지 내에 함유되어있던 것이 일부 분변토로 배출된 것으로 여겨지며, 분석과정에서 원시료와 상쇄되기 때문에 전체 흡착량에 비해 무시할 수 있을 만큼의 양이었다.

3. 2 흡착실험

분변토와 활성탄의 회분식 흡착실험에서 중금속들의 흡착효율과 흡착평형에 도달하는 시간을 비교 평가하기 위한 연구가 수행되었다. 300 mL 회분식 반응조에 분변토와 활성탄을 각각 2g씩 취하고 시험된 중금속들의 초기농도를 각각 25 mg/L가 되도록 조정후 흡착특성을 평가하였다.

Table 1. Physicochemical characteristics of cast used in this study.

Content	pH	MC (%)	VS (%)	TC (%)	TKN (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)
Cast	7.2	49.1	40.5	23	1.3	1.1	3.6
Content	MgO (%)	CEC (me/100g)	Pb (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Zn (mg/l)
Cast	2.2	55.1	0.12	0.06	-	0.82	0.33

※ MC : Moisture content, VS : Volatile Solid, TC : Total Carbon, TKN : Total Kjeldahl Nitrogen, CEC : Cation Exchange Capacity

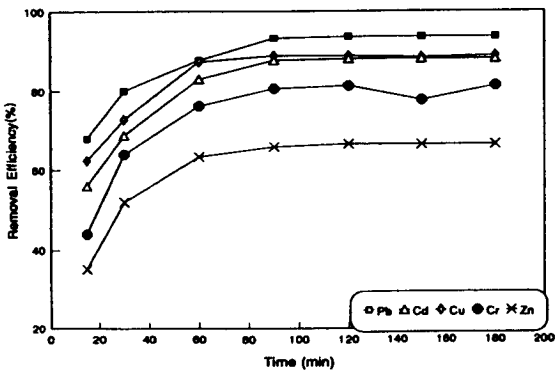


Fig. 1. Removal efficiencies of various heavy metals with adsorption time on the cast.

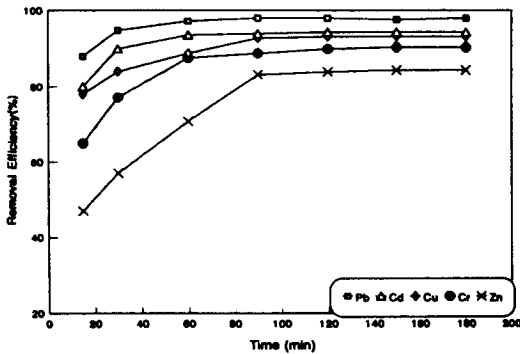


Fig. 2. Removal efficiencies of various heavy metals with adsorption time on the activated carbon.

Fig. 1과 Fig. 2는 분변토와 활성탄에 대하여 흡착시간에 따른 각 중금속들의 흡착효율을 보여주고 있다.

이 그림에서 보면 분변토 및 활성탄에 의한 Pb, Cu, Zn, Cd, Cr의 흡착반응은 초기 60분

내에 전체흡착반응의 90% 이상이 진행되었으며, 90분내에 평형상태에 도달함을 알 수 있다. 흡착 평형상태에서 각 중금속 이온들의 제거효율을 보면 분변토의 경우 Pb, Cu, Cd은 95%, 90%, 88%의 양호한 결과를 얻었으나 Cr와 Zn는 각각 80%, 66%로 다소 낮았다. 활성탄의 경우에는 흡착평형상태에서 Pb, Cd, Cu, Cr 등의 제거효율은 각각 98%, 94%, 93%, 89%로 양호하였으나 Zn의 경우 분변토와 마찬가지로 다소 낮은 83%의 제거율을 얻었다. 이때 분변토의 단위 g당 Pb, Cu, Cd, Cr, Zn의 흡착량은 2.75, 2.5, 2.45, 2.15, 1.05 mg이었으며, 활성탄 단위 g당 Pb, Cu, Cd, Cr, Zn의 흡착량은 3.2, 3, 3.1, 2.9, 2.25 mg이었다. 이와 같은 결과는 Suzuki & Kawazoe (1974)이 활성탄에 대한 흡착량은 분자량이 클수록 좋다고 보고한 연구결과와 일치하나 분변토의 경우 다소차이가 있는 것은 흡착제의 비표면적이나 세공용적 그리고 용액의 pH, 흡착질의 극성과 같은 화학적성질 등에도 영향을 받기 때문인 것으로 판단된다.

3.3 단일성분의 등온흡착실험

중금속의 종류별 분변토의 흡착용량과 흡착강도를 활성탄과 비교평가하기 위한 연구를 수행하였다. 이 실험에서는 대상 단일 중금속을 함유한 회분식 반응조에 분변토와 활성탄의 양을 각각 1g, 2g, 3g, 4g씩 주입하고 흡착반응을 3시간 동안 진행시킨 뒤 잔류 중금속이온의 농도를 측정하였다. Fig. 3~Fig. 7은 활성탄과 분변토에 대하여

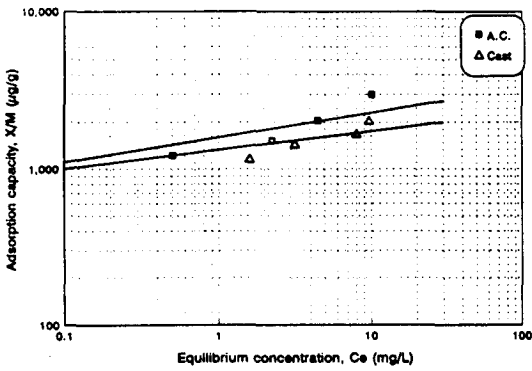


Fig. 3. Adsorption isotherms of Pb on cast and Activated carbon.

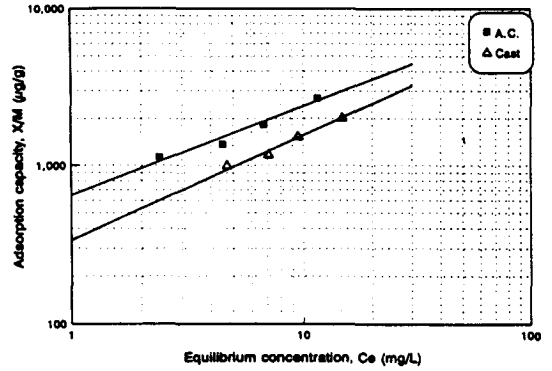


Fig. 6. Adsorption isotherms of Cr on cast and Activated carbon.

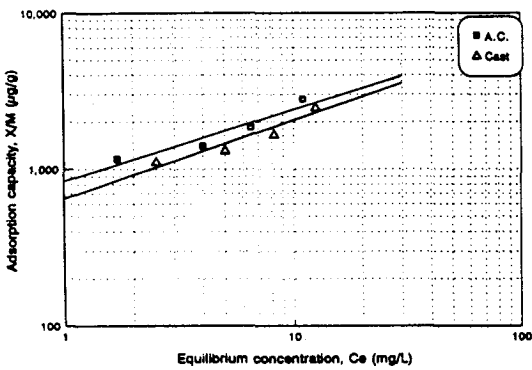


Fig. 4. Adsorption isotherms of Cu on cast and Activated carbon.

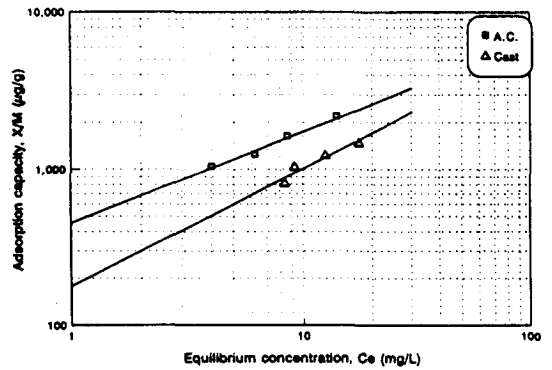


Fig. 7. Adsorption isotherms of Zn on cast and Activated carbon.

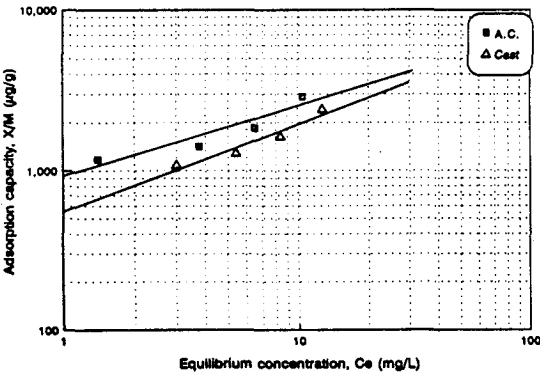


Fig. 5. Adsorption isotherms of Cd on cast and Activated carbon.

주고 있다. 이때 회귀분석시 상관계수 값은 이 그림들에서 보여주는 바와 같이 모든 실험결과에 있어서 0.95 이상이었으며, 이것으로부터 활성탄과 분변토의 흡착실험결과를 Freundlich 등온흡착식으로 해석함이 바람직함을 알 수 있었다.

北川 (1978)은 활성탄에 대한 흡착평형을 Freundlich 등온흡착식으로 해석할 경우 $1/n$ 값이 0.1~0.5이고 K 값이 클수록 흡착용량이 양호한 반면에 $1/n$ 이 2 이상이면 난흡착성 물질이라고 보고하였다. Table 2는 분변토와 활성탄에 대한 본 연구에서의 회귀분석결과를 요약한 것이다. 이 표에서 보면 분변토의 흡착용량과 관련되는 K 값은 Zn을 제외한 대부분의 중금속에 있어서 활성탄의

흡착평형상태에서 측정된 잔류 중금속농도를 Freundlich 등온흡착식으로 회귀분석한 결과를 보여

Table 2. Experimental constants for the Freundlich isotherm equation.

Item	Cast					Activated Carbon				
	Pb	Cu	Cd	Cr	Zn	Pb	Cu	Cd	Cr	Zn
K	1023	661	562	380	191	1380	851	912	646	447
1/n	0.28	0.49	0.55	0.62	0.74	0.29	0.46	0.43	0.56	0.55

약 60~78%로서 분변토의 흡착용량이 활성탄에 약간 못 미침을 알 수 있었다. 그러나, 흡착강도와 관련되는 1/n의 값은 분변토의 경우 Zn을 제외한 대부분의 중금속에 있어서 0.28~0.62로서 활성탄의 0.29~0.56에 근접하는 결과를 얻을 수 있었다. 이상의 결과로부터 분변토는 흡착용량이 활성탄에 비해 다소 부족하지만 저렴한 비용으로 구입할 수 있을 뿐만 아니라 흡착강도가 우수하기 때문에 중금속 함유폐수처리를 위한 흡착제로서 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 평가되었다.

3.4 복합성분의 등온흡착실험

여러 중금속 성분들이 복합적으로 용해되어 있는 용액내에서 분변토와 활성탄의 중금속 종류별 흡착선호 경향을 비교하였다(Fig. 8). 이 그림에서 보면 분변토의 경우 흡착의 선호도는 Pb>Cu>Cd>Cr>Zn의 순으로 평가되었으나 활성

탄의 경우 Pb>Cd>Cu>Cr>Zn의 순으로 평가되었다. 또한, 본 실험에서 평가된 중금속의 전체흡착량은 분변토보다 활성탄이 더 많음을 알 수 있었으며, 이 결과는 흡착잠재량을 CEC의 값으로서 평가한 3.1절의 결과와 일치함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 중금속에 대한 분변토의 흡착특성을 활성탄과 비교함으로써 중금속 함유폐수처리를 위한 흡착제로서 분변토의 활용가능성을 평가하기 위하여 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분변토의 물리화학적 특성을 평가하기 위한 용출시험으로부터 분변토는 산성폐수를 중화시킬 수 있는 완충 능력을 가지고 있는 것으로 평가되었으며, 양이온교환능력(CEC)이 55.1 me/100 g으로 평가되어 활성탄을 비롯한 여러가지 흡착제들의 양이온교환능력과 비교할 때 흡착제로서의 특성이 양호한 것으로 평가되었다.
2. 활성탄과 분변토의 흡착평형시간은 모두 90분 이내였으며, 25 mg/L의 각 중금속들의 제거효율은 활성탄의 경우 Pb, Cu, Cd, Cr, Zn는 각각 98%, 94%, 93%, 89%, 83%였고, 분변토의 경우에는 각각 95%, 90%, 88%, 80%, 66%의 값을 얻어 Zn을 제외한 중금속에 대한 흡착능력은 양호한 것

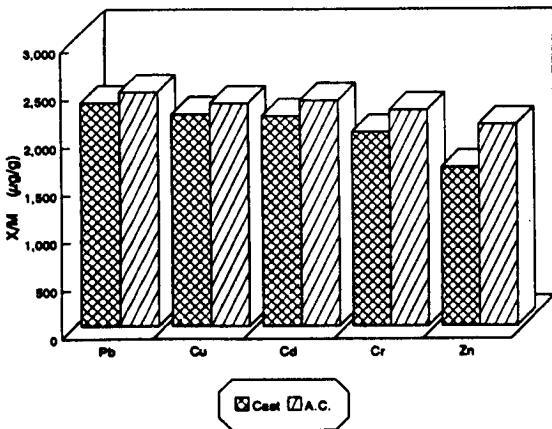


Fig. 8. Comparison of adsorption capacity of cast and activated carbon on mixed solution.

으로 나타났다.

3. 분변토에 의한 중금속의 제거현상을 Freundlich 등온흡착식으로 해석한 결과 흡착강도와 관련되는 $1/n$ 값이 분변토의 경우 활성탄의 0.29~0.56에 근접한 0.28~0.74의 값을 얻으므로 분변토를 중금속 함유폐수 처리용 흡착제로 사용 가능한 것으로 평가되었다.
4. 여러 성분이 복합적으로 용해되어 있는 용액 내에서 분변토와 활성탄의 성분별 흡착선호 경향을 평가한 결과 분변토는 $Pb > Cu > Cd > Cr > Zn$ 의 순이었으며, 활성탄의 경우에는 $Pb > Cd > Cu > Cr > Zn$ 의 순으로 나타났다.
5. 이상의 결과로부터 유기성폐기물의 지렁이를 이용한 퇴비화공정에서 부산물로 얻어지는 분변토의 경우 중금속함유폐수 처리를 위한 경제적인 흡착제로서 사용 가능하다고 것으로 평가되었다.

참 고 문 헌

1. 김규연 등, 1994, "복토재로서 연탄재와 토양의 중금속 흡착능에 관한 기초연구", 대한환경공학회지, 제16권2호, pp.207-212.
2. 박수영 등, 1992, "연탄재를 이용한 중금속폐수의 처리", 한국폐기물학회지 제9권2호, pp. 127-133.
3. 환경처, 1996, 환경백서
4. 고재경, 1992, 지렁이를 이용한 환경문제의 농업적 해결, 서원출판사.
5. 최훈근, 1992, 유기성슬러지 처리에 있어서 지렁이를 이용한 퇴비화의 슬러지 급이와 사육 조건에 관한 연구, 서울시립대학교 박사학위논문.

문.

6. 수질오염, 1995, 폐기물공정시험법, 동화기술.
7. 토양화학분석법, 1996, 농업기술연구소.
8. 北川睦夫, 1978, 活性炭 水處理技術と 管利, 日刊新聞工業社, 54.
9. 木村 優, 1983, "公害 と 對策", 9.341.
10. APHA, AWWA, WEF, 1992, Standard Methods, 18th Eds.
11. Metcalf and Eddy, 1979, Wastewater Engineering, 2. 276.
12. Perry, R.H., D.W. Green, and J. O. Naloney, 1984, Perry's Engineering, Handbook, 6th ed., MacGraw-Hill Book Co., New York, pp.4-4-7, 16-19.
13. Schweitzer, P.A., 1979, Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, MacGraw-Hill Book, New York, pp.1-416, 3-17, 18.
14. M. Friedman, A.C. Waiss, Jr., 1972, Environmental Science & Technology, 6, 457.
15. M. Sid Masri and M. Friedman, 1974, Jour. of Appli. Poly. Sci., 18, 2367.
16. J.M. Randall, E. Hautala, G. Mcdonald, 1978, Jour. of Appli. Poly. Sci., 22.
17. Suzuki, M. and Kawazoe, K., J., 1974, Chem. Eng. Jap., 7, 346.
18. Vagn Jahl Larsen and Hans-Henrik Schierup, 1981, "The Use of Straw for removal of Heavy Metals from wastewater", J. Environ. Qual., Vol. 10, No. 2, pp.188-192.