

연속회분식 반응기(Sequencing Batch Reactor)에서 유기물, 질소 및 인의 거동에 관한 연구

한 기 백* · 박 동 근** · 이 해 군 · 김 창 원

* 경주전문대학 환경공업과 · ** 동서공과대학 환경공학과 · 부산대학교 환경공학과

(1996년 7월 1일 접수)

Study on Behavior of Organic, Nitrogen, and Phosphorus in the Sequencing Batch Reactor

Gee-Baek Han*, Dong-Keun Park**, Hae-Goon Lee, and Chang-Won Kim

* Dept. of Environ. Eng., Kyongju Junior College, Kyongju

** Dept. of Environ. Eng., Dongseo University, Pusan

Dept. of Environ. Eng., Pusan National University

(Manuscript received 1 July 1996)

In the study, we investigated the behavior and removal efficiency of organics, nitrogen, phosphorus with operating conditions in SBRs. Substrate used was synthetic wastewater in which the ratio of COD_{Cr} : N : P was 100 : 12 : 2. The cycling time in SBRs was adjusted at 6 hours and 8 hours, and then certainly included anaerobic and aerobic conditions. Also, for each cycling time, we performed 2 series of experiment simultaneously which was set up 10 days and 20 days as SRT. The removal efficiency of COD_{Cr} was over 97% in all operating conditions. In the 6 hours cycling time, the removal efficiency of PO_4^{3-} -P reached almost 100% in steady state. And then we could observe a typical phenomena of phosphorus release and uptake, and the removal efficiency of N was 67%. Residual N source was almost TKN and most of the rest remained as NO_2^- -N. Also the difference in both SRTs was not observed practically. In the 8 hours cycling time, dissolution of sludge appeared. and, PO_4^{3-} -P was not nearly removed but nitrogen was removed up to 75%. And the residual nitrogen was accumulated as NO_2^- -N.

Key words : Sequencing Batch Reactor, Cycling Time, Nitrification and Denitrification, Phosphorus Removal.

1. 서 론

우리나라는 1980년대 초반부터 하천, 호소와 같은 내수면이나, 내만으로 질소와 인과 같은 영양염류의 유입이 증가하여 부영양화가 급격히 진행되면서 적조 및 녹조현상이 빈발하고 있다. 이에 대한 대책으로 1996년부터 질소,

인에 대한 배출허용 규제를 청정지역에서 총질소 30mg/l, 총인 4mg/l으로 규제하고 있으나 그 규제농도가 원수의 수질보다 오히려 높기 때문에 우리나라의 대부분의 하수처리장은 유기물 제거만을 위해 설계되었으며, 질소와 인을 제거하기 위한 공정은 거의 고려되어

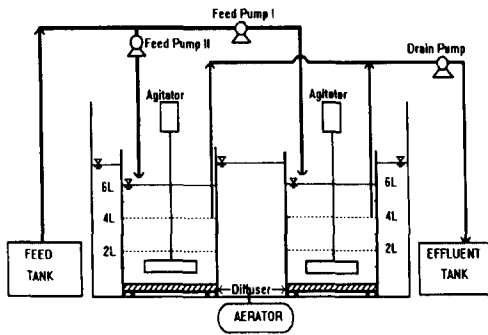


Fig. 1. Schematic diagram of SBR process.

있지 않고 있다.

그러나 국외에서는 Barnard (1976), Siebritz *et al.*(1983), 그외 많은 연구자들은 실제 규모의 생물학적 질소 및 인 제거 시설의 설치, 운영, 개량에 관한 연구를 활발하게 진행시켜 왔다. 그 결과 Modified Bardenpho 공정(Barnard, 1975), Phoredox 공정(McLaren and Wood, 1976; Osborn and Nicholls, 1977), UCT 공정(Ekama *et al.*, 1983), VIP 공정(CH2M Hill, 1986)등이 개발되었으며 계속 새로운 공법의 개발과 함께 많은 현장자료가 축적되었다(Wentzel *et al.*, 1992). 이 공정들은 모두 연속흐름혼합형 반응기(Continuous Flow Stirred Tank Reactor, CFSTR)를 사용하고 있다. 그러나

CFSTR에 의한 인과 질소의 동시제거 공정은 구조가 복잡하고 운전조건이 까다롭기 때문에 적절한 시설부지가 부족하고 전문인력을 확보하기 어려운 소규모 시설에는 적용하기 어렵다. 그래서 소규모 처리시설에서 유기물, 질소 및 인을 동시에 제거할 수 있는 연속회분식 반응기(Sequencing Batch Reactor, SBR)를 활용하려는 시도가 증가하고 있다(박동근, 1989; 박동근 외, 1993; 박동근, 1994).

따라서 본 연구에서는 실험실 규모의 SBR 운영을 통하여 질소, 인 및 유기물 제거를 위한 적절한 시간배분에 관한 지식을 얻고 이 때 COD_{Cr}, 질소화합물 및 인의 거동을 고찰하여 SBR의 설계와 운전에 필요한 기초적 지식을 축적하는데 그 목적을 두고 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 최대 유효용적이 6 l (직경=250mm)인 2조의 반응기를 사용하였으며, 유입 및 유출펌프를 설치하였고 원활한 혼합을 위해 가변 교반기를 부착하였으며, 반응조내의 공기 공급을 위해 폭기기 및 산기기를 사용하였다. 2조의 반응기를 항온수조속에 장착시켜 반응온도를 20±3℃로 일정하게 유지시켰다. 기질공급, 처리수 배출, 폭기 및 혼합 등의 조작은 운전계획에 의해 timer로 자동제어되도록 하였다.

Table 1. Compositions of synthetic substrates

Tracer material	Composition		Conc. (mg/l)
COD source	Soluble starch	5g/10 l	- COD _{Cr} : 1,000 - T-N : 120 - PO ₄ ³⁻ -P : 20
	Peptone	3g/10 l	
	Beef extract	1g/10 l	
COD & N source	1N CH ₃ COONH ₄	50ml/10 l	
N & Alk. source	1N NH ₄ HCO ₃	10ml/10 l	
Alk. source	0.5N NaHCO ₃	50ml/10 l	
P & Buffer source	Phosphate buffer solution	20ml/10 l	
Mineral source	CaCl ₂	22.5mg/l	
	MgSO ₄	27.5mg/l	
	FeCl ₂	0.14mg/l	

* Phosphate buffer was based on the Standard Method(18th Ed., 1992).

연속회분식 반응기(Sequencing Batch Reactor)에서 유기물, 질소 및 인의 거동에 관한 연구

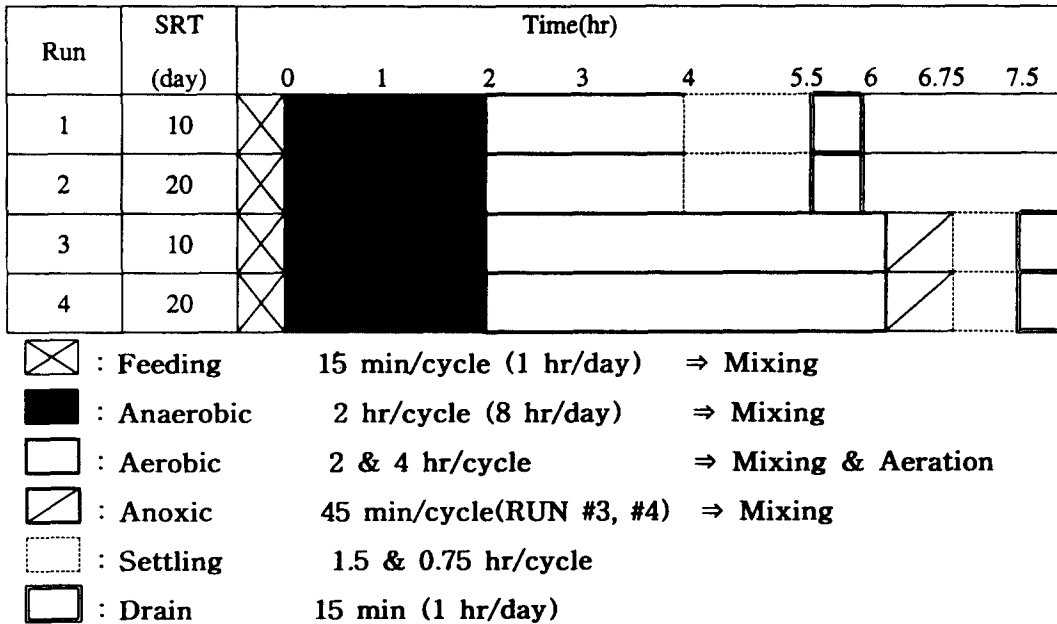


Fig. 2. Operational schedules for SBR plants in one cycle.

2.2 반응기 운전조건

사용한 기질은 합성폐수를 사용하였으며 조제한 기질의 C : N : P는 COD_{Cr}값으로 하여 100 : 12 : 2로 조절하여 유입하였으며, 합성기질의 조성은 Table 1에 나타내었다.

Fig. 2는 SBR의 운전계획을 나타낸 것이다. SBR은 6시간을 한 cycle로 하여 하루에 4cycle을 하는 경우(RUN #1, #2)와 8시간을 한 cycle로 하는 두 경우(RUN #3, #4)로 나누어 운전하였다. 6시간을 한 cycle로 하는 운전을 선행한 후 8시간을 한 cycle로 하는 운전으로 이어졌다. RUN #1, #3은 SRT를 각각 10일로, RUN #2, #4은 각각 20일로 운전하면서 질소, 인 및 유기물의 거동을 관찰하였다. 원폐수는 혐기상태하에서 15분 내에 주입 되도록 하였고, RUN #1과 #2는 혐기 2시간 후에 호기 2시간을 유지하였으며, RUN #3와 #4는 혐기 2시간 후에 호기 4시간을 유지시켰다. 또한 RUN #3, #4는 호기조건이 끝난 후에 탈질산화 정도를 높이기 위해 45분간의 무산소(anoxic)상태로 하였다. 반응완료 후 슬러지를 침전시켜 유입 폐수량과 같은 양인 2l의 상등액을 제거하였으며, 상등액 제거시간 또한 유입시간과 동일한 15분으로 조절하였다. 따라서 최대 반응액량은 6l이며, 최소 반

응액량은 4l가 되도록 하였다.

모든 실험에 사용된 슬러지는 부산시 노포동에 소재한 (주)부산우유에서 발생하는 반송슬러지를 이용하였으며, 반응기내 초기 MLVSS는 두 반응기 모두 3,000 mg/l을 기준으로 투입하였다. 그리고 반응기의 SRT를 조절하기 위해 침전이 시작되기 직전에 RUN #1 및 #3의 반응기에서 인출시킨 1일 누적 혼합액량은 각각 600ml, RUN #2 및 #4에서 300ml로 설정하였다. 각 반응상태는 폭기기와 교반기로 조절하였으며, 호기조건하에서의 DO는 3~5mg/l, 혐기조건하에서는 zero상태를 유지시켰다.

본 연구에서 PO₄³⁻-P, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N는 Ion Chromatography(Model: waters 431)로 분석하였고, COD_{Cr}, TKN, NH₄⁺-N, MLSS, MLVSS등은 Standard Methods (1992)에 의해 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 DO의 거동

SBR 운전개시 후 280 cycle이 경과한 RUN #1, #2의 한 cycle에 대한 반응기 내의 DO변화를 Fig. 3에 나타내었다. 호기성 조건이 끝나고 침전단계 및 혐기성 조건에서 두 반응기 모

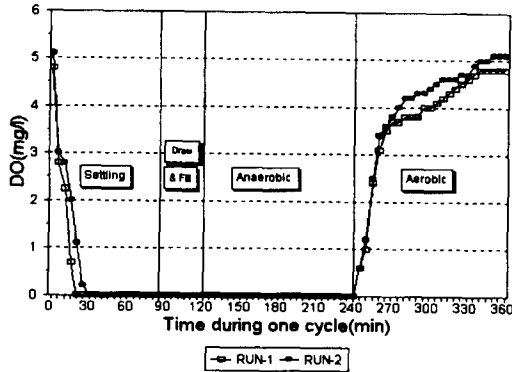


Fig. 3. Variation of DO concentration with operating time in a cycle (RUN #1, #2).

두 DO가 거의 0mg/l 상태로 유지되고 있음을 볼 때 각 단계별 운전이 적절한 DO상태에서 운전되고 있음을 알 수 있다. 그리고 혐기조건이 끝나고 산기기에 의해 공기가 공급되는 호기조건에서도 20분내에 DO가 3mg/l 이상이 되어 질산화 및 인의 섭취에 산소가 방해요소로 작용하지 않고 있다는 것을 알 수 있다.

3.2 유기물의 거동

Fig. 4는 1 cycle 내의 COD_{Cr}의 변화를 나타낸 것이다. RUN #1, #2는 운전개시 후 11주째의 결과를 나타낸 것이고, RUN #3, #4는 운전개시 후 5주째의 결과를 나타낸 것이다. SRT 10일과 20일로 설정한 RUN #1과 RUN #2의 MLSS 농도는 운전개시 280 cycle 후부터는 각각 약 4,700mg/l (MLVSS는 4,000mg/l), 8,500mg/l (MLVSS는 7,080mg/l)로 안정되어 유지되었다. 이 때 RUN #1 및 RUN #2의 F/M비는 각각 0.33 gCOD_{Cr}/gVSS/d 및 0.19 gCOD_{Cr}/gVSS/d로 운전되었다. 처리수의 용해성 COD_{Cr}은 운전개시 초기부터 30mg/l 이하로 유지되었다. 따라서 유입수에 대한 COD_{Cr} 제거율은 97% 이상으로 나타났으며, 처리수중의 SS농도도 30mg/l 이하로 비교적 양호하게 유지되었다.

혐기조건 하에서 한 cycle이 시작되며, 시작과 동시에 COD_{Cr} 약 1,000mg/l의 합성폐수 2l가 15분 동안에 유입된다. 따라서 이 때

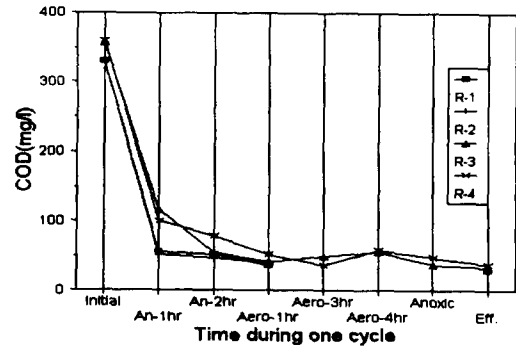


Fig. 4. Temporal profiles of COD_{Cr} within one cycle period (RUN #1, #2, #3, #4).

아무런 반응이 없었다고 가정하고, 반응기내에 남아있는 COD_{Cr}값인 30mg/l 고려하면 15분 후 반응액의 COD_{Cr}은 약 353mg/l로 계산된다. 따라서 Fig. 4의 초기값은 15분에서의 계산치를 의미하고 있다. 그러나 이 때의 실측 COD_{Cr}은 120~137mg/l였으므로 약 60%의 COD_{Cr}이 15분 동안에 제거되었으며 혐기조건 2시간내에 85%~90%의 COD_{Cr}이 제거되었다. 질산화와 탈질효과를 고려한 RUN #3, #4에서도 이와 유사한 경향을 보였다. 따라서 유입된 COD_{Cr}의 대부분은 혐기공정에서 거의 제거되고 나머지 일부가 계속되는 호기공정에서 제거되었다고 볼 수 있다. 혐기공정에서 제거된 COD_{Cr} 중 극히 일부는 cycle 시작 초기 반응액 속에 잔류하고 있던 NO_x-N의 탈질에 이용되었거나 미생물로 전환되었을 것이다. 그러나 이 때 제거된 대부분의 COD_{Cr}은 인방출과는 무관한 생물학적 요인에 의하여 세포내로 전달되어 축적 및 저장된 것으로 생각된다.

그 이유는 본 연구를 통하여 혐기조건에서 제거된 COD_{Cr}은 RUN #1과 RUN #2에서 제거율이 약 87%인 1,842mg였으며, RUN #3과 #4에서는 그 제거율이 약 80%인 1,474mg이었다. 그리고 운전조건별 인방출량은 RUN #1, RUN #2, RUN #3 및 RUN #4에서 각각 354mg, 369mg, 120mg 및 240mg이었기 때문에 COD_{Cr} 제거량당 인방출량의 비가 RUN #1에서 약 0.19, RUN #2에서는 약 0.21, RUN #3에서 0.06 그리고 RUN #4에서는 약 0.12로 나타나 RUN #1, #2 보다 훨씬 낮은 값을 보이고 있다. 따라서 RUN #3, #4와 같은

조건에서 혐기적으로 제거되는 COD_{Cr}은 위에서 설명한 바와 같이 대부분 혐기조건하에서 인방출에 관여한다기 보다는 미생물의 생물학적 반응기작에 의해 더 많은 COD_{Cr}이 제거되고 있다는 사실을 유추할 수 있다.

한편 호기적인 조건에서 COD_{Cr}은 운전조건에 관계없이 모두 매우 완만하게 감소하고 있는 경향을 보였다. 따라서 호기적인 조건에서는 혐기적인 조건에서 축적·저장된 세포내의 유기물을 산화하고 대사하는 과정으로 이해된다. 이 때 유입된 유기탄소원이 생물학적으로 분해가 잘되는 용해성 전분과 펩톤인 점, 그리고 SRT, F/M비 등의 운전조건에 비추어 볼 때 액상에 남아있는 생물학적으로 분해 가능한 COD_{Cr}은 대부분이 미생물의 사멸과 용해에 따른 용해성이거나 난분해성 유기물에 의한 것으로 추측된다.

3.3 운전기간에 따른 인의 거동

Fig. 5에서 보는 바와 같이 RUN #1과 #2는

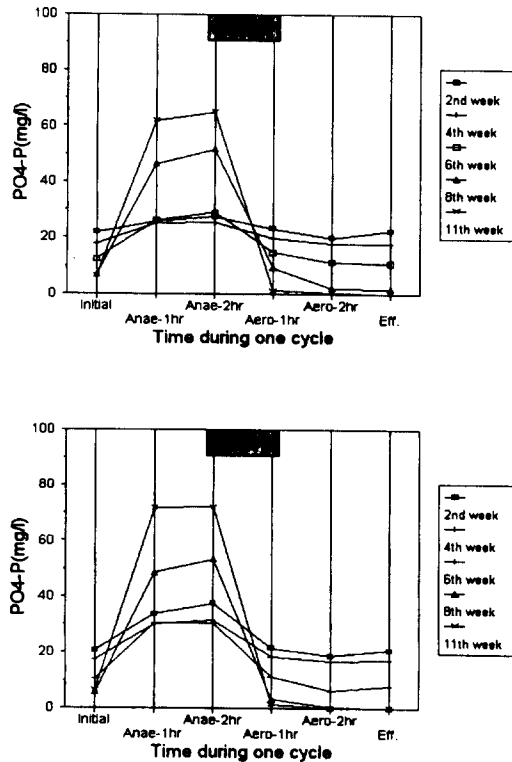


Fig. 5. Phosphorus uptake and release within a cycle according to the operating periods(RUN #1, #2).

SBR 운전개시 후 cycle 회수가 증가함에 따라 점진적으로 혐기적인 인방출과 호기적인 인섭취량이 증가하였다. 8주가 경과한 다음부터 인방출과 섭취 양상은 인제거 공정에서 볼 수 있는 전형적인 모습과 같다. 이 때부터 유입되는 PO₄³⁻-P는 거의 100% 제거되었으며, 슬러지 중의 인함유율은 다음과 같이 계산될 수 있다. 매일 20mg/l의 인이 8l 공급되므로 하루에 공급되는 인의 총량이 160mg/day이 된다. 이것이 100% 제거되었다고 가정하고, SRT 조절을 위해 RUN #1과 #2 반응조로부터 혼합액 배출량과 MLSS농도가 각각 600ml/day, 300ml/day 및 4,700mg/l, 8,500mg/l 그리고 유출수의 SS농도가 약 30mg/l이므로 매일 배출되는 총 슬러지량은 RUN #1, #2에서 각각 2,940mg, 2,670mg이다. 따라서 각각의 슬러지 중의 인함유율은 적어도 RUN #1에서 5.4%, RUN #2에서 6.0% 이상이 될 것이다.

RUN#1과 #2에서 계산상 방출 가능한 인은

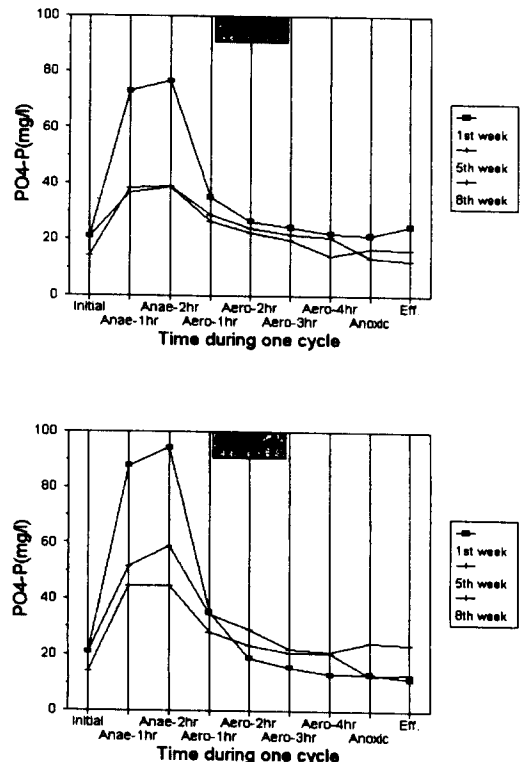


Fig. 6. Phosphorus uptake and release within a cycle according to the operating periods(RUN #3, #4).

각각 254mg/l 와 510mg/l 이다. 그럼에도 불구하고 실제 11주가 경과한 결과에 의하면 혐기 2시간 동안에 방출된 인의 농도는 PO_4^{3-} -P로서 RUN #1에서 59mg/l, RUN #2에서 66mg/l 에 불과하였다. 활성슬러지내에는 여러 형태의 인이 존재하지만 혐기공정에서 방출되지 않는 인이 약 2% 정도 함유되어 있으므로 방출 가능한 인은 RUN #1, #2에서 각각 3.4%와 4.0%인 160mg/l 와 340mg/l 이 될 것이다. 따라서 본 연구에서 실제 방출된 인은 RUN #1과 #2에서 36.9%와 19.4%에 불과하였다. 그러므로 RUN #1과 #2의 혐기공정에서 방출가능한 인은 전부 방출되지 못하고 일부만 방출되었음을 알 수 있다. 또한 위의 결과로부터 단위미생물량당 인방출 속도는 방출 가능한 인함유율뿐만아니라 단위미생물량당 유기탄소 부하량에도 깊이 관여하고 있음을 시사하는 결과이다.

혐기조건 2시간 동안 방출된 PO_4^{3-} -P와 기질과 함께 유입된 PO_4^{3-} -P는 계속되는 호기조건 2시간 동안에 거의 100% 섭취되었다. 따라서 RUN #1과 #2는 혐기시의 인방출이 19.4~36.9%에 불과하였음에도 전체적인 인제거는 양호하였다. 그러나 SRT가 큰 RUN #2는 MLSS가 과도하게 높았기 때문에 고액분리 등의 운전상 곤란이 발생할 위험성이 상대적으로 높다. 그러므로 RUN #1과 같은 운전조건이라면 인과 유기물 제거는 양호하게 이루어질 것으로 생각된다.

한편 Fig. 6에서 보는 바와 같이 RUN #1과 RUN #2를 316cycle 반복한 후, 유기물과 질소화합물의 산화와 탈질효과를 높이기 위해 호기시간을 4시간으로 하고 그 후 45분간의 무산소 조건을 설정한 RUN #3과 RUN #4로 전환하였으나 운전 cycle이 증가할수록 인방출량과 섭취량이 감소하는 경향을 보였다. 8주째 결과로부터 혐기 2시간 동안 MLSS당 인방출량은 RUN #3, #4 모두 약 0.65%에 머물렀다.

따라서 RUN #3, #4에서 인방출이 불량해진 것은 단순히 MLSS가 줄었기 때문이라기 보다는 인을 축적할 수 있는 능력을 가진 미생물이 선택적으로 해체되어 유출되었기 때문이라고 추정된다. 그래서 운전초기에는 계속되는 호기과정에서도 인의 과잉 섭취현상이 거의

나타나지 않아 처리수 중의 인농도는 오히려 유입수 중의 인농도 보다 더 높게 측정되기도 하였다.

따라서 SBR을 장기간 운전하거나, 운전조건을 바꾸어야 할 때에 대비하여 이러한 슬러지해체현상의 원인은 반드시 밝혀져야 할 것으로 생각된다.

3.4 운전기간에 따른 질소의 거동

Fig. 7은 RUN #1, #2의 1 cycle 동안 암모니아성 질소 변화를, 그리고 Fig. 8과 9는 각각 NO_2^- -N과 NO_3^- -N의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 회분반응 개시후 운전회수가 증가함에 따라 NH_4^+ -N은 일관성이 없으나 대체로 증가하는 경향을 보이고 있다. 1 cycle 중 초기의 혐기 2시간 동안에는 NH_4^+ -N은 증가하고, 계속되는 호기조건에서 감소하는 경향을 보였다. 혐기조건에서 NH_4^+ -N이 증가하는 것은 펌프 중의 유기질소가 암모니아로 되었기 때문으로 보여진다. 또 호기조건에서 NH_4^+ -N이 감소

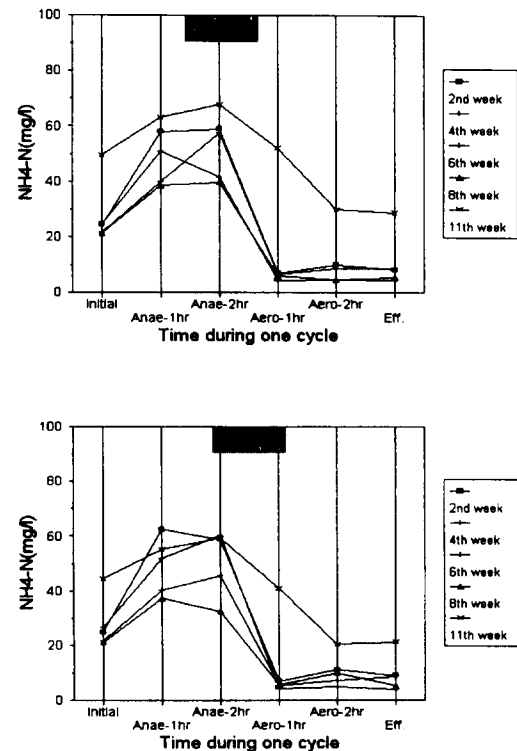


Fig. 7. Temporal variation of NH_4^+ -N within a cycle according to the operating periods(RUN #1, #2).

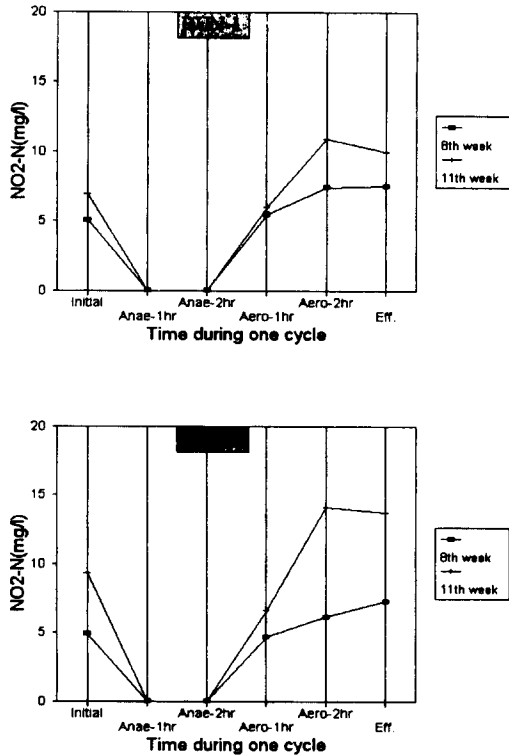


Fig. 8. Temporal variation of NO_2^- -N within a cycle according to the operating periods(RUN #1, #2).

하는 것은 질산화와 세포합성에 기인한 것이다.

Fig. 8과 9를 비교하면 NO_2^- -N이 NO_3^- -N보다 높게 나타나고 있는데 이는 NO_2^- -N가 NO_3^- -N으로 산화되는데 필요한 조건이 성숙되지 못했을 경우로써 호기시간이 짧아 산화되지 못한 NH_4^+ -N에 의한 *Nitrobacter*의 성장조건이 억제되는 등으로 인해 NO_2^- -N이 축적되고 있는 것으로 생각된다(Alleman, 1984; Balmelle et al., 1992).

또한 합성폐수 주입 완료시점인 혐기조건 15분 후 NO_2^- -N와 NO_3^- -N 농도가 zero 상태로 유지되는 것은 혐기조건이 시작되는 초기에는 무산소(anoxic)조건이 조성되어 이때 대부분이 탈질화되고 있다는 것을 알 수 있다.

질산화율을 높이기 위해 호기시간 연장 및 호기조건 후 무산소 조건을 부여한 RUN #3, #4의 경우, Fig. 10에서 보는 바와 같이 혐기 조건에서의 NH_4^+ -N는 원폐수 주입 후 일정하

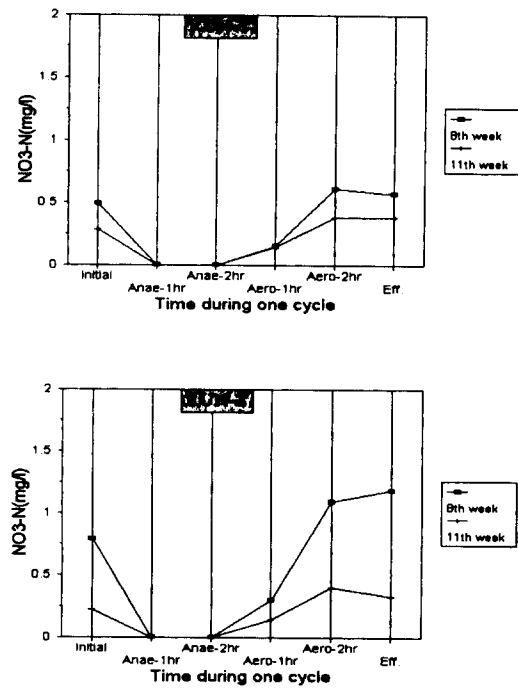


Fig. 9. Temporal variation of NO_3^- -N within a cycle according to the operating periods(RUN #1, #2).

게 유지되다가 폭기가 시작되면서 질산화에 의해 감소하기 시작한다. 호기 조건 4시간 후에 NH_4^+ -N의 제거율은 거의 90%에 이른다. 이는 앞의 경우보다 호기시간 연장으로 인해 질산화에 더 좋은 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

또 혐기조건시 거의 0이던 NO_2^- -N은 폭기가 시작되면서 질산화로 인하여 급격한 농도의 증가를 보여준다(Fig. 11). 그러나 NO_3^- -N으로의 전환율은 2%미만으로 아주 낮게 나타나고 있어 호기시간을 증가시켜도 NO_3^- -N의 증가는 앞의 RUN #1, #2와 마찬가지로 일어나지 않고 NO_2^- -N 상태로 축적현상(Alleman., 1984; Balmelle et al., 1992)을 보이고 있어 이에 대한 차후 연구가 필요할 것으로 생각된다. 탈질을 유도하기 위해 45분간의 무산소 조건을 설정하였으나 탈질속도는 매우 느렸다. 이것은 탈질에 필요한 유기탄소원의 부족때문인 것으로 생각된다. 그래서 5주째에는 4시간의 호기공정이 완료된 anoxic 조건 초기에 탈질에 필요한 유기탄소원을 공급해 보았다. 그 결과 유기탄소원을 주입한 cycle의 anoxic 상태에서

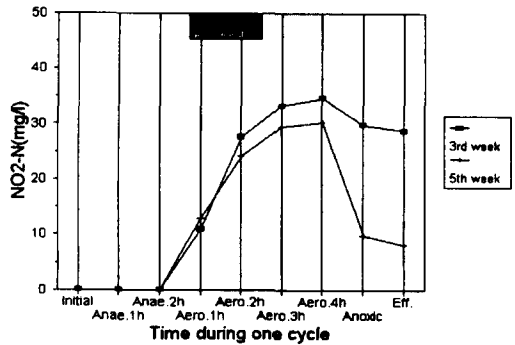
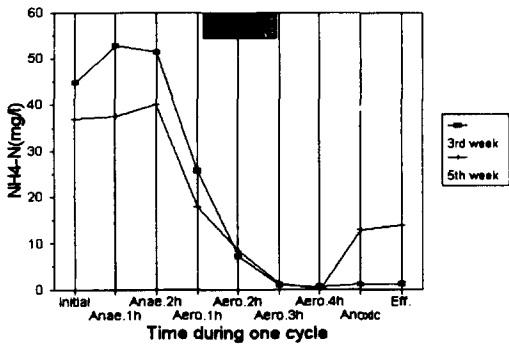
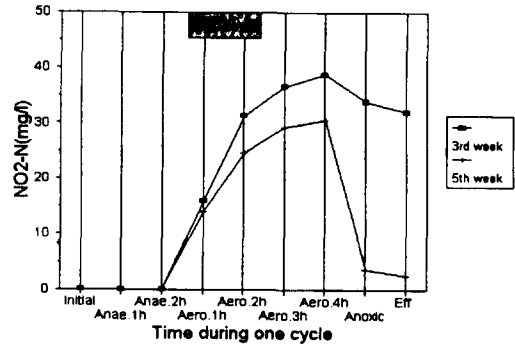
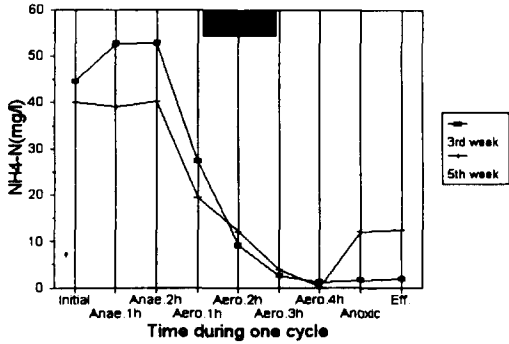


Fig. 10. Temporal variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ within a cycle according to the operating periods(RUN #3, #4).

Fig. 11. Temporal variation of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ within a cycle according to the operating periods(RUN #3, #4).

탈질이 증가되어 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 이 현저히 감소되었다.

따라서 SBR에서 탈질효과를 높이려면 유기탄소원을 원활하게 공급할 수 있는 방안을 검토하지 않으면 안된다. 그리고 RUN #3 및 #4의 자료를 비교해 볼 때 SRT에 의한 영향은 크게 나타나지 않았다.

4. 결 론

합성폐수를 사용한 연속회분 반응기를 운전한 결과 다음과 같은 결론과 문제점을 발견하였다. 1) 본 연구에서 설정한 운전조건에서 합성폐수 중의 유기물은 전반적으로 96% 이상 제거되었다. 또한 슬러지의 침강성도 매우 양호하였다. 따라서 유기물 제거가 주목적인 소규모 시설은 SBR을 사용해도 쉽게 목적을 달성할 수 있을 것으로 생각된다.

2) 본 연구에 사용된 합성폐수 중의 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 는 혐기 2시간, 호기 2시간, 총 6시간을 한

cycle로 했을 때 거의 완벽하게 제거되었으나 Kjeldahl-N의 질산화는 원활하지 못하였다. SRT를 20일로 설정한 운전조건에서 MLSS가 8,500mg/l로 유지되었다. 따라서 슬러지 침강성이 불량해지면 SBR 운전자체가 불가능해질 우려가 있다. 따라서 SRT를 적절하게 조정할 필요가 있음을 확인하였다.

3) 한 cycle을 8시간으로 설정하여 운전한 SBR에서 질산화는 원활하게 이루어졌으나, 탈질은 기대만큼 이루어지지 않았다. 따라서 탈질효과를 높이기 위하여 유기탄소원을 별도로 공급해야 할 필요성을 확인하였다.

4) 한 cycle을 8시간으로 설정하여 운전한 SBR에서 아질산성 질소의 축적현상이 두드러졌으며, 슬러지 해체현상과 더불어 인의 혐기적 방출과 호기적 섭취현상도 사라져 인 제거도 불가능하였다. 이러한 결과에 대하여 보다 면밀한 검토가 필요하다고 생각된다. 또 아질산성 질소에서 직접 탈질을 유도할 수 있는 방

연속회분식 반응기(Sequencing Batch Reactor)에서 유기물, 질소 및 인의 거동에 관한 연구

안에 대해서도 연구할 가치가 있다고 생각된다.

참 고 문 헌

- 박동근, 1989, 혐기·호기 회분식 활성슬러지법에 관한 기초적 연구, 일본경도대학 학위논문.
- 박동근 외, 1993, 기질공급방식에 의한 연속회분 활성슬러지법의 특성에 관한 연구, 화학공학회지, 31(2), 137-143.
- 박동근, 1994, 슬러지 순화조건과 접촉부하가 혐기상태에서 인과 유기물의 거동에 미치는 연구, 한국환경과학회지, 3(4), 427-437.
- Arora, M.L., Barth, E.F. and M.B. Umphres, 1985 Technology evaluation of sequencing batch reactors, *JWPCF*, 57, 807.
- Alleman, J.E., 1984, Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment systems," *Wat. Sci. & Tech.*, 17, 409-419.
- Balmelle. B., et al., 1992, Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water citrification, *Wat. Sci. & Tech.*, 26(5/6), 1017-1025.
- Barnard, J.L., 1975, Nutrient removal in biological systems, *Wat. Pollut. Control*, 74(2), 143-154.
- Barnard, J.L., 1976, A review of biological phosphorus removal in the activated sludge process, *Water SA.*, 2, 136.
- CH2M Hill, 1986, Fayetteville, pilot plant study final report, Prepared for the City of Fayetteville, Alkansas.
- Ekama, G.A. et al., 1983, Consideration in the process design of nutrient removal activated sludge processes, *Wat. Sci. & Tech.*, 15, 283-318.
- McLaren, M.G. and R.J. Wood, 1976, Effective phosphorus removal from sewage by biological means, *Water S. A.*, 2(1), 47-50.
- Osborn, D.W. and H.A. Nicholls, 1977, Optimization of the activated sludge process for the biological removal of phosphorus, IAWPRC. on Advanced Treatment and Reclamation of Wastewater, Johannesburg, *Prog. Wat. Tech.* 10(1/2), 261-277.
- Siebritz, I.P., G.A. Ekama and B.W. Marais, 1983, A parametric model for biological excess phosphorus removal, *Water Sci. & Tech.*, 15(3/4), 127-152.
- Wentzel, M.C., G.A. Ekama and G.V.R. Marais, 1992, Processes and modeling of nitrification denitrification biological phosphorus removal systems - A review, *Wat. Sci. Tech.*, 25(6), 59-82.
- Standard Method 18th Ed., 1992.

해양 갈조류를 생물흡착제로 이용한 납흡착 특성 연구

이 민 규 · 서 정 호 · 감 상 규* · 이 동 환** · 오 영 희**
부경대학교 화학공학과 · 제주대학교 환경공학과* · 동의대학교 화학과**
(1997년 7월 26일 접수)

Characteristics of Lead Biosorption by Biosorbents of Marine Brown Algae

Min-Gyu Lee, Jeong-Ho Suh, Sang-Kyu Kam*, Dong-Hwan Lee**, and Yung-Hee Oh**
Dept. of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea
*Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea
**Dept. of Chemistry, Donggeui University, Pusan 614-714, Korea
(Manuscript received 26 July 1997)

Lead sorption performances by biomass of nonliving, dried marine brown algae *Undaria pinnatifida*, *Hizikia fusiformis*, and *Sargassum fulvellum* used as biosorbent materials were investigated.

As the amount of biosorbent materials added was increased, the lead removal by biosorbent materials increased but the lead biosorption capacities decreased. However, with increasing initial lead concentration the lead biosorption capacities by the biosorbent materials increased but lead removal efficiencies decreased. In the range of initial lead concentration(C_0) 10-500 mg/L the lead biosorption capacities and removal efficiencies by the biosorbent materials increased with increasing pH. Among the biosorbent materials used in this study, the lead biosorption capacities decreased in the following sequence: *U. pinnatifida* > *H. fusiformis* > *S. fulvellum*. The lead biosorption by biosorbent materials were expressed by the Langmuir isotherm better than the Freundlich isotherm. The biosorption rate could be expressed by the first order reaction rate equation for initial lead concentration like that $r_{ad} = 0.288C_0$ for *U. pinnatifida*, $r_{ad} = 0.255C_0$ for *H. fusiformis*, and $r_{ad} = 0.161C_0$ for *S. fulvellum*.

Key words : Lead, biosorption, biosorbent, *Undaria pinnatifida*, *Hizikia fusiformis*, *Sargassum fulvellum*, Langmuir isotherm, Freundlich isotherm, biosorption rate.

1. 서 론

최근 산업구조의 변화로 인하여 각종 중금속의 배출이 증가하고 있어 중금속을 제거 또는 회수하기 위한 합리적이고 효과적인 기술이 환

경오염 방지와 부존자원의 재활용의 견지에서 절실히 요구되고 있으며, 선진국에서도 폐수 중에 함유된 중금속의 제거 및 회수를 위해 다양한 처리법을 개발하고 있다(EPA, 1991).

중금속 제거를 위한 재래식 공정으로는 증발법, 화학적 침전법, 전기분해 회수법, 막분리법, 용매 추출법 및 이온 교환 수지법 등이 있으나 이들 공정 대부분이 전처리가 필요하고 2차 오염이 발생할 뿐만 아니라 용액중의 중금속의 농도가 1~100 mg/L 정도로 낮게 함유되어 있을 경우에는 비효율적이거나 비용이 비싼 단점이 있다(Volesky et al., 1993; Mattuschka와 Straube, 1993). 따라서 최근 재래식 공정의 문제점을 해결하고 타공정에 비해 경제적으로 유리한 공정으로써 생물흡착 공정(biosorption process), 즉 미생물 및 생물물질을 이용하여 용액중의 중금속이나 방사성 물질 등을 흡착시키는 방법이 대안으로 제시되고 있다.

납은 고대로부터 인간과 매우 친숙한 금속이며 동시에 인간에게 커다란 위해를 끼치는 금속으로 알려져 있다. 금속 납은 금, 은, 구리, 주석, 수은과 함께 유사 이전부터 사용되어 왔으며, 가공하기가 쉽고 부식되지 않는 특성이 있기 때문에 오늘날에도 널리 이용되고 있다(김, 1994). 최근에는 전 세계적으로 납 사용량의 과반수 이상이 자동차용 납 축전지에 이용되고 있으며, 이 중 절반정도만 회수되고 있고, 무기약품중의 납은 전혀 회수가 되지 않고 있으며, 안료로서 사용되는 크롬산납은 빗물에 씻겨 하수도로 들어가거나 하천으로 유출됨으로써 하상 퇴적물에서는 상당히 높은 농도의 납이 검출되는 등 미회수된 납 또는 납화합물의 유출로 인하여 환경중의 납의 오염이 증가되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 제주도 근해에서 다량 채취되고 있는 해양 갈조류인 미역(*Undaria pinnatifida*), 툃(*Hizikia fusiformis*), 모자반(*Sargassum fulvellum*) 등의 생물질을 생물흡착제로 사용하여 납의 흡착능을 검토하였다. 용액중의 납의 초기농도, 생물 흡착제의 양, pH 변화에 따른 흡착능을 검토하고 얻어진 실험 데이터로부터 흡착 등온식을 살펴보았다. 또한, 속도개념이 고려된 단위시간당 생물 흡착제 단위무게당 흡착량을 나타낼 수 있는 흡착속도를 구하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서는 제주도 근해에서 다량 채취

되고 있는 해양 갈조류인 미역(*Undaria pinnatifida*), 툃(*Hizikia fusiformis*), 모자반(*Sargassum fulvellum*) 등의 생물질을 생물흡착제로 사용하였다. 이들을 산지에서 구입하여 먼저 물로써 충분히 세척한 다음 냉동건조한 후, 동결건조기로 수분을 완전히 제거하고 분쇄하여 입자크기가 70/100 mesh인 것을 시료로 사용하였다. 사용한 시약은 $Pb(NO_3)_2$ (Aldrich Chem. Co., USA), Na_2CO_3 (Hayashi Pure Chem. Co., Japan), HNO_3 (Hori Pharm. Co., Japan), 및 NaOH (Yakuri Pure Chem. Co., Japan)였으며, 납용액은 1,000 mg/L의 모액을 만들어 일정한 농도(10~500 mg/L)로 희석하여 사용하였다.

납 흡착실험은 회분식으로 행하였으며, 초순수를 사용하여 일정 농도의 납이온이 함유된 용액을 제조한 다음, 1 L 삼각플라스크에 500 mL를 채우고 여기에 일정량의 생물흡착제를 섞은 후 20℃에서 250 rpm으로 교반하면서 일정한 시간 간격으로 용액중의 약 2 mL의 시료를 채취하여 4,000 rpm에서 10분간 원심분리한 후 상등액을 희석하여 납의 농도를 원자흡광도계(GBC 904AA)로 217 nm에서 측정하였다. 측정된 상등액중의 잔류 납농도와 초기 납농도의 차이를 생물질 건조 무게로 나누어 흡착된 납의 양을 계산하였다. 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온조를 사용하여 일정 온도로 유지시켰다.

pH 변화에 따른 영향을 살펴보기 위하여 pH가 각각 2, 3, 4, 5 및 6으로 조정된 10 mg/L의 납용액을 사용하여 위의 실험과 동일한 방법으로 실험하였으며, 흡착속도 실험은 납의 초기 농도를 10~100 mg/L로 바꾸어 가며 각 납의 농도에서 일정시간 동안에 흡착된 양을 구하여 초기속도법(Fogler, 1992)으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초기 납농도의 영향

초기 납용액 농도 변화에 따른 납 흡착능의 영향을 살펴보기 위하여 20℃에서 생물 흡착제 0.2 g을 사용하고 납용액의 초기농도를 10, 25, 50 및 100 mg/L로 변화시켰다.

본 실험에서 사용한 몇가지 생물 흡착제에 대해 납의 초기 농도를 달리하여 시간에 따른

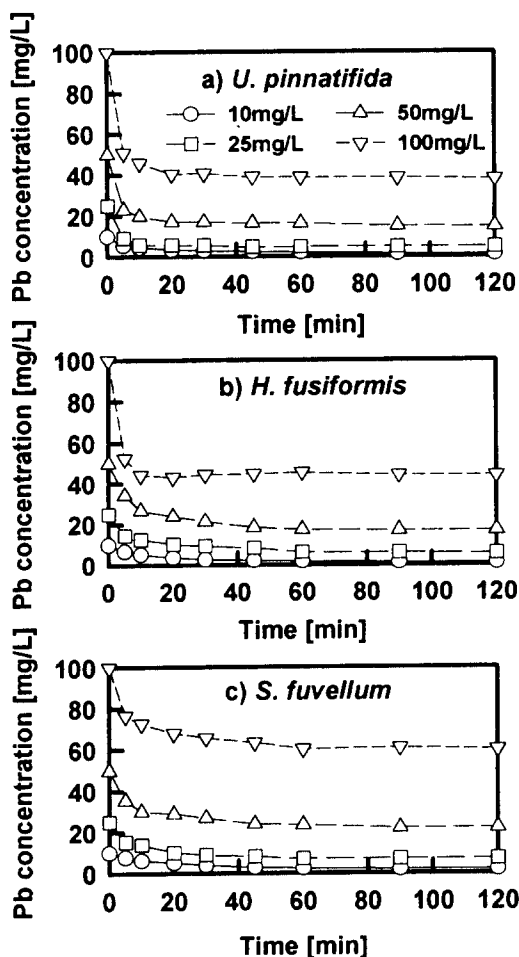


Fig. 1. The kinetics of lead biosorption by biosorbents of *U. pinnatifida*, *H. fusiformis* and *S. fulvellum* (biosorbent weight : 0.2g).

납이온의 농도 변화를 Fig. 1에 나타내었으며, 이 자료로부터 반응시간에 따른 각 생물 흡착제 단위무게당 납이온의 흡착량의 변화를 구한 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 그림에서 보여지는 바와 같이 이들 시료는 거의 똑같이 반응시간이 30 min 정도에 이르러서 대체로 평형 흡착량에 도달하였는데, 시료의 흡착에 미치는 반응시간의 영향을 고려해보면 반응시간이 증가할수록 흡착량은 커지나 약 30분 이후에는 거의 흡착평형에 달하여 그 이상의 시간에서는 흡착량이 계속 증가하지는 않음을 알 수 있었다. 평형상태에 도달하는 시간이 초기

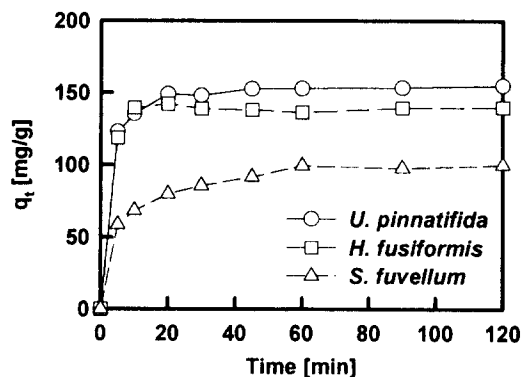


Fig. 2. Changes of q_t on biosorbents of *U. pinnatifida*, *H. fusiformis* and *S. fulvellum* (biosorbent weight: 0.2g, initial lead concentration: 100mg/L).

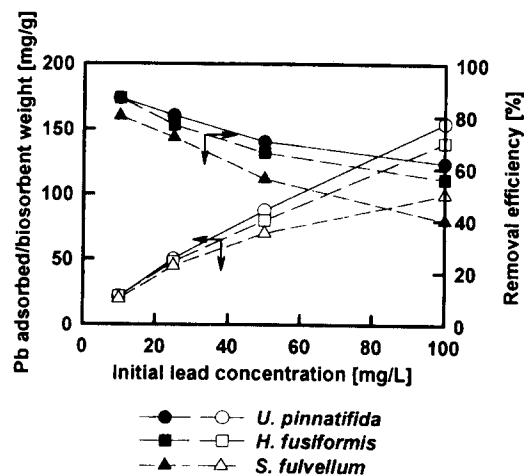


Fig. 3. Effect of initial lead concentration on lead biosorption (biosorbent weight : 0.2g, open symbol : pb adsorbed/biosorbent weight, closed symbol : removal efficiency).

납의 농도와 관계없이 모두 빠른 결과를 보이는 이러한 결과는 Naseem 등(1995)이 여러 미생물을 사용한 Ag 이온의 흡착연구에서 초기 Ag 이온의 농도가 높아질수록 평형에 도달하는데 더 많은 시간이 소요된다는 보고와는 상이한데, 이는 본 실험에서 사용된 생물 흡착제는 살아있는 미생물의 경우와는 달리 무기흡착제와 유사하게 생물 흡착제의 표면에서 전부 흡착이 되기 때문으로 생각되어진다.

Fig. 3은 용액 중에 함유된 납이온의 초기농

도의 변화가 제거율 및 생물 흡착제 단위무게당 납이온의 흡착량에 미치는 영향을 살펴본 그림이다. 납용액의 초기농도가 높을수록 납이온의 제거율은 낮아지나 생물흡착제의 단위무게당 흡착량은 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 *Zoogloea ramigera*를 사용하여 Cu를 흡착할 때 초기 Cu의 농도가 높을수록 평형 흡착량이 증가하였다는 Norberg와 Persson (1984)의 보고와 유사하였다. 용액중의 납이온의 농도가 높을수록 납이온의 제거효율이 낮아지는 것은 동일조건에서는 생물 흡착제 단위무게당 납이온의 흡착량은 일정한 반면에 상대적으로 초기 납이온의 농도가 높아짐으로써 제거율이 낮아지기 때문이다. 또한 초기 납이온의 농도가 높아질 경우에 생물 흡착제 단위무게당 납이온의 흡착량이 증가하는 결과는 용액내 납이온의 농도가 높아짐에 따라 물질전달의 driving force가 되는 농도차가 상대적으로 높아짐에 따른 결과로 보여진다. 생물흡착제사이의 납의 흡착량 및 제거율은 미역> 톳> 모자반으로 순으로 감소하였다.

3.2 생물흡착제의 양에 따른 영향

생물 흡착제의 투입량에 따른 영향을 살펴

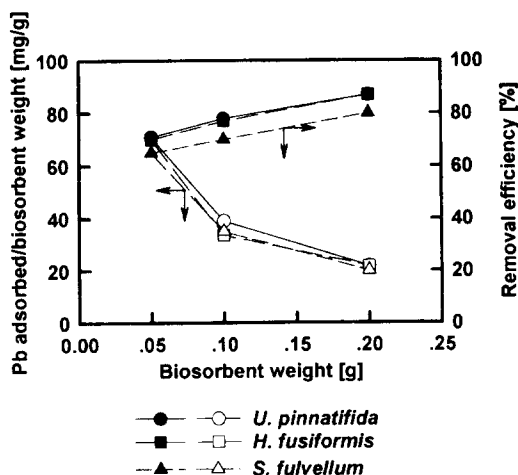


Fig. 4. Effect of biosorbent weight on lead biosorption (initial lead concentration : 100mg/L, open symbol : pb adsorbed/biosorbent weight, closed symbol : removal efficiency).

보기 위하여 미역의 경우에 초기 납이온의 농도를 10 mg/L로 일정하게 하고서, 생물 흡착제의 양을 0.05 g, 0.1 g 및 0.2 g으로 변화시키면서 구한 납의 흡착량 및 제거율을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보면 생물 흡착제의 양이 많아질수록 납이온의 제거율은 높아지나 생물 흡착제 단위무게당 납이온의 흡착량은 감소하였는데, 이는 생물 흡착제의 양이 많아질수록 흡착 표면적이 증가하기 때문에 납이온의 제거율은 증가하지만 단위 부피내에 생물흡착제의 양이 일정량 이상으로 상대적으로 많아짐에 따라 흡착제간의 거리가 가까워져 단일 납이온에 대해 흡착 활성점이 공유되거나 흡착 활성점 간의 상호 방해작용이 생기기 때문으로 사료되었다. 또한 이러한 결과는 Horikoshi 등 (1981)이 *Actinomyces levoris*와 *Streptomyces virido-chromogenes*를 이용하여 미생물의 양에 따른 uranium 축적량을 조사한 결과 미생물의 양이 증가할수록 uranium의 총 축적량은 증가하지만 단위 미생물 세포질량당 축적량은 감소되었다는 보고와는 유사하나, Gadd와 de Rome(1988)이 흡착제의 양이 많아질수록 정전기적 인력이 높아져서 중금속 이온이 더 많이 흡착된다고 한 가설과는 다른 결과이다. 따라서 실제 생물 흡착제를 이용하여 중금속을 흡착 제거하고자 할 경우, 용액내 생물 흡착제의 농도를 너무 높게 하는 것은 생물 흡착제의 효율을 떨어뜨릴 것으로 생각되며, 앞의 Fig. 3의 초기 납농도의 변화에서 얻어진 결과와 본 실험의 결과로부터 용액중에 존재하는 납이온의 농도를 알 경우에는 원하는 흡착 시간에 적절한 생물 흡착제의 투입량을 결정하는 것이 가능할 것으로 사료된다.

3.3 pH에 따른 영향

일반적으로 미생물에 의한 중금속의 흡착은 온도보다는 pH에 훨씬 민감하게 변하며, pH가 중성으로 갈수록 흡착량이 증가하거나 (Naseem et al., 1995; Norberg와 Persson, 1984), 사용된 미생물 흡착제의 종류에 따라 최적 pH가 존재하는 것으로 알려져 있다 (Forest와 Roux, 1992; Strandberg et al., 1981).

본 연구에서는 해조갈조류를 생물 흡착제로 사용하여 납 흡착시 pH의 영향을 살펴보기 위

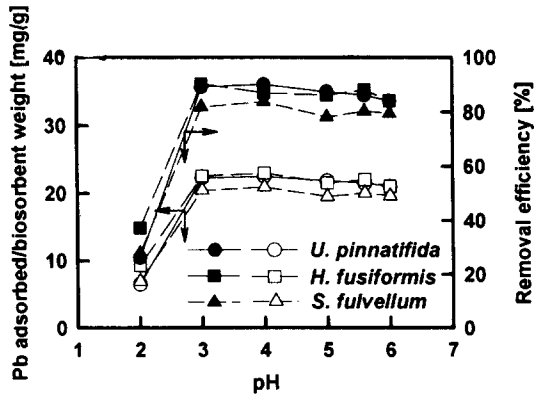


Fig. 5. Effect of pH on lead biosorption (initial lead concentration : 100mg/L, biosorbent weight : 0.2g, open symbol : pb adsorbed/biosorbent weight, closed symbol : removal efficiency).

하여 10 mg/L 납용액에 $\text{Na}_2\text{CO}_3(10^{-4}\text{N})$ 와 0.1M- HNO_3 및 0.01M- NaOH 용액으로 pH를 2, 3, 4, 5 및 6으로 다양하게 조정 한 후, 일정한 pH 조건에서 흡착실험을 행하였다. pH 변화에 따른 납 흡착량의 변화는 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 본 연구에서도 미생물에 의한 중금속의 흡착 경우와 마찬가지로 pH에 따른 흡착량의 변화가 대단히 크다는 것을 알 수 있었으며, 본 실험에서 사용한 생물 흡착제 모두 pH 2에서 현저히 낮은 흡착량을, pH 3-6의 범위에서는 높은 흡착량을 보임을 알 수 있었다. pH 2에서 매우 낮은 흡착량을 보이는 것은 높은 농도로 존재하는 H^+ 이온이 납이온과 생물 흡착제의 흡착 활성점에 대해 경쟁적으로 반응하기 때문으로 생각되었다(Crist et al., 1981).

3.4 흡착등온식

일반적으로 수용액중의 특정물질이 흡착제에 의해 흡착 제거되는 양은 Freundlich 흡착등온식 또는 Langmuir 흡착등온식을 따르는 것이 보통이다.

Freundlich 흡착식은 실험식으로서 다음과 같이 나타내어지며,

$$q = KC^{1/n} \quad (1)$$

또한 Langmuir 흡착식은 보통 흡착분자간에 상호작용 없이 단분자 흡착의 가정하에서 얻

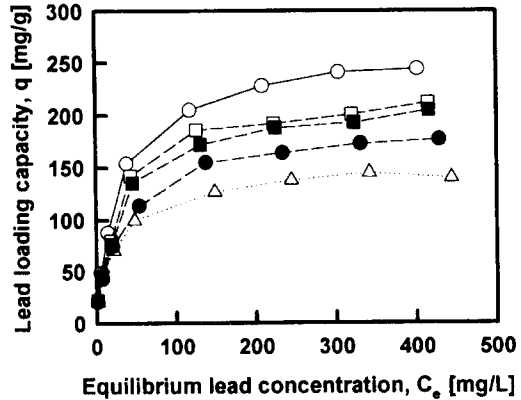


Fig. 6. Lead biosorption isotherms for biosorbents of *H. fusiformis* at different pH values (● pH=3, ■ pH=4, □ nonadjusted), *U. pinnatifida* (○), and *S. fulvellum*(△) at nonadjusted pH.

어진 식으로서 다음과 같이 표현된다.

$$q = \frac{q_{\max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (2)$$

그리고 평형 흡착량은 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (3)$$

따라서 일련의 실험을 통하여 평형 흡착량을 구하면 위식들로 부터 흡착형태를 판단할 수 있다.

흡착 등온식은 표면의 특성과 흡착제와의 친화성을 나타낼 수 있는 상수로서 표현되는데 (Al-Duri et al., 1992), Langmuir 흡착 등온식에서 q_{\max} 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며, b 는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다. 또한 Freundlich 흡착 등온식에서 K 는 흡착능을, n 은 흡착세기를 나타내며, $1/n$ 값이 작아지면 친화도가 더 낮아진다는 것을 의미한다.

초기농도 10~500 mg/L의 범위에서 용액의 pH를 달리한 경우에서의 톱과 pH를 조정하지 않는 용액에서의 미역과 모자반에 의한 납의 흡착실험에서 얻어진 흡착평형관계는 Fig. 6과 같으며, 이를 식(1)과 식(2)에 대입하여 비선형 회귀법으로 구한 각 parameter들의 값들을

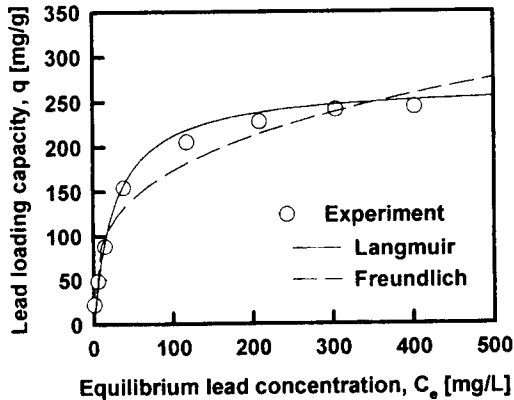


Fig. 7. Comparison of calculated values by Langmuir and Freundlich model with experimental data for *U. pinnatifida*.

Table 1과 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 pH 변화에 따른 톳에 의한 납의 최대흡착량 또는 흡착능은 pH가 증가할수록 증가함을 알 수 있었고, pH를 조정하지 않은 용액에서의 최대 흡착량 또는 흡착능은 미역> 톳> 모자반의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 실험 결과로부터 얻은 실험치와 이들 parameter들을 이용하여 계산한 계산치를 비교한 그림을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보면 생물 흡착제의 경우에 Freundlich 흡착 등온식 보다는 Langmuir 흡착 등온식에 더 잘 만족하는 것을 알 수 있었으며, 본 연구에서 사용된 생물 흡착제에 의한 납 흡착은 Langmuir 흡착 등온식에 더 잘 적용되므로 단분자층을 이루는 화학흡착으로 생각되어졌다. 따라서 본 실험에서 사용한 해양 갈조류인 미역, 톳 및 모자반과 같은 생물 흡착제에 의한 납흡착의 경우는 무기질 흡착제에서의 유사하게 납의 흡착이 단순 흡착으로 생물질 전체에 대해서 중첩되어 흡착하지 않고 균일하게 흡착되는 것으로 생각된다.

본 실험에서 사용된 생물흡착제사이의 납에 대한 흡착능을 비교해 보면 미역 및 톳은 초기 납의 농도가 100 mg/L인 경우에 단위 미생물 당 흡착량이 150 mg/g로 80 mg/g인 모자반에 비해 약 2배정도 높으므로 미역 및 톳이 모자반보다 납에 대해 친화도가 더 높은 것을 알 수 있었으며, 실제 공정에 있어서는 미역 및

Table 1. Langmuir isotherm parameters for lead biosorption by biosorbent materials

Biosorbent materials	Langmuir parameters		
	Q_{max} (mg/g)	b	r^2
<i>U. pinnatifida</i>			
Nonadjusted pH ^a	258	0.037	0.992
<i>H. fusiforme</i>			
pH 3.0	185	0.033	0.996
pH 4.0	208	0.030	0.989
Nonadjusted pH ^a	233	0.030	0.989
<i>S. fulvelum</i>			
Nonadjusted pH ^a	153	0.042	0.974

a: The starting and final pH of the solution with no pH adjustments was in the range of 5.6-4.8 and 5.9-4.5, respectively.

Table 2. Freundlich isotherm parameters for lead biosorption by biosorbent materials

Biosorbent materials	Freundlich parameters		
	K	n	r^2
<i>U. pinnatifida</i>			
Nonadjusted pH ^a	45.67	3.453	0.938
<i>H. fusiforme</i>			
pH 3.0	34.89	3.563	0.948
pH 4.0	38.27	3.546	0.906
Nonadjusted pH ^a	41.49	3.532	0.899
<i>S. fulvelum</i>			
Nonadjusted pH ^a	39.36	4.726	0.940 ^a

a: The starting and final pH of the solution with no pH adjustments was in the range of 5.6-4.8 and 5.9-4.5, respectively.

톳을 사용하는 것이 짧은 시간내에 많은 양의 납을 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 사료되었다.

3.5 흡착속도 모델

생물질 흡착에서 흡착 평형 연구와 더불어 생물질에 의한 흡착속도도 고려되어야 하는데, 이것은 일반적으로 흡착등온모델은 흡착평형에 도달했을 때의 제거 가능한 최대 흡착량과 금속에 대한 친화도를 제공하지만, 공정에 적용 시 장치나 운영비에 직접적인 영향을 미치는 접촉시간을 결정하는데 필요한 단위시간당 생물질의 중금속 제거량에 대한 자료는 제공해주지 못하기 때문이다. 그러므로 생물질 흡착

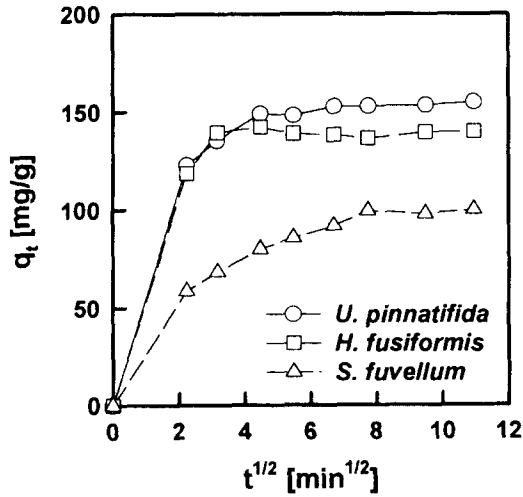


Fig. 8. Relation ship between q_t and $t^{1/2}$ for lead biosorption by biosorbents of *U. pinnatifida*, *H. fusiformis*, and *S. fulvellum*.

공정에 사용될 흡착제로 적절한 생물질을 선택하고자 할 때 선택기준으로 흡착속도를 아는 것이 매우 중요할 뿐만 아니라 흡착속도는 생물질에 의한 중금속의 흡착메커니즘을 밝히는 데에도 도움을 줄 수 있다.

일반적으로 Boyd 등(1947a)에 의한 회분식 반응기 해석방법인 확산저항이론을 적용하여 용액 중에 들어 있는 납이온이 생물 흡착제 입자 내로의 확산과정을 고찰해보면 흡착과정은 액측 경막확산과 입자내 세공확산 및 흡착반응 등 3단계로 생각할 수 있다. 여기서 흡착반응은 매우 빠르게 일어난다고 가정하면 세공 확산저항과 액측 경막확산저항이 총괄 흡착속도를 지배하게 된다고 할 수 있다. 또한 Boyd 등(1947a), Helfferich (1962) 및 Weber와 Morris(1963)는 일반적으로 물질전달저항이 무시될 정도로 충분히 교반을 해줄 경우에는 액측 경막저항이 무시되고 세공확산이 율속단계가 된다고 하였으며, 이에 대한 물질수지 결과식을 나타내면 다음과 같다.

$$q_t/q_c = 6/r(D_i t/\pi)^{1/2} \quad (4)$$

$$q_t = 6 q_c/r(D_i t/\pi)^{1/2} = k(t)^{1/2} \quad (5)$$

$$\text{단, } k=6q_c/r(D_i/\pi)^{1/2}$$

따라서 세공확산이 율속일 경우에는 식(5)의 q_t 와 $(t)^{1/2}$ 간의 관계를 도식하면 직선관계가 얻어지게 된다.

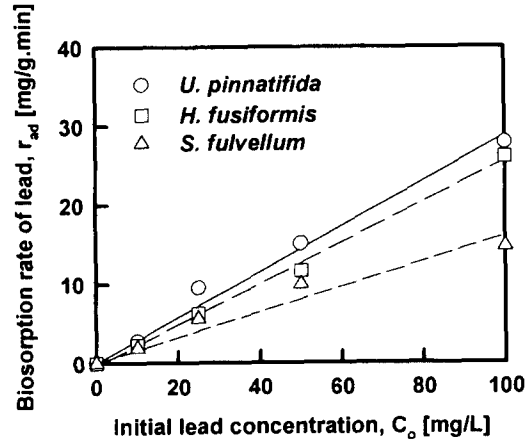


Fig. 9. Comparison of lead biosorption rate among *U. pinnatifida*, *H. fusiformis*, and *S. fulvellum*(biosorbent weight : 0.2g).

Crank(1975)와 Weber와 Morris(1963)는 물질수지로부터 속도상수 k 가 $k>1$ 이면 세공내 흡착이 일어나는 대신 표면흡착이 일어나고, $0<k<1$ 인 영역에서는 세공내에 흡착이 일어난다고 하였으며, 또한 Boyd 등(1947b)은 흡착 단계에서 경막 확산저항이나 시료의 세공확산저항이 지배적일 경우에는 k 값이 시간과 일정한 관계가 있다고 하였다. 즉 속도상수 k 가 크면 대체로 흡착에 요하는 시간이 짧고 흡착반응은 주로 외부표면에서만 일어나며, 반대로 세공내 확산과 같은 긴 시간이 요하는 경우에는 k 가 적은 것으로 사료된다. 그러나 본 연구 결과를 나타낸 Fig. 8을 살펴보면 직선 관계가 성립되지 않으므로 입자내 세공확산은 대체로 일어나지 않는다고 볼 수 있으며, 따라서 입자 표면에서의 흡착반응이 납이온의 제거율을 지배하고 있다고 할 수 있다.

Fig. 9는 Fig. 1의 생물 흡착제에 대한 속도 실험 결과에서 초기 반응속도법에 의해 흡착속도를 구한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 흡착속도는 초기 납농도에 대해 직선관계를 잘 만족하고 있으므로 본 실험 범위에서 흡착속도는 초기 납농도에 대해 다음과 같이 1차함수 관계로 표현할 수 있었다.

$$U. pinnatifida : r_{ad} = 0.288C_0$$

$$H. fusiformis : r_{ad} = 0.255C_0$$

S. fulvellum : $r_{ad} = 0.161C_0$.

미역, 톳 및 모자반의 납 흡착제로써의 능력을 흡착 등온식과 흡착 속도모형을 용하여 비교해 보면 농도 100 mg/L로 10 min 동안 운전할 경우, 최대 흡착량을 위의 결과식으로 계산하면 288, 255 및 161 mg/g으로써 Table 1에서의 값과 거의 비슷한 결과가 얻어졌다. 또한 초기속도법에 의해 구한 납의 흡착속도는 초기 납용액의 농도가 100 mg/L일 때를 기준으로 비교해보면, 모자반의 경우 14.7 mg/g·min, 톳과 미역의 경우 27~28 mg/g·min로 미역과 톳은 모자반보다 약 2배정도 빨리 흡착되었다.

4. 결 론

우리 나라 근해에서 다량 채취되고 있는 해양 갈조류인 미역, 톳, 모자반 등의 살아있지 않은 건조한 생물질을 생물흡착제로 사용하여 납의 흡착능을 검토한 결과 생물흡착제의 첨가량이 증가함에 따라 생물흡착제에 의한 납의 제거율은 증가하였으나 납의 흡착량은 감소하였다. 그러나 초기 납의 농도가 증가함에 따라 납의 흡착량은 증가하였으나 납의 제거율은 감소하였고, 초기 농도 10~500 mg/L의 범위에서 pH가 증가함에 따라 납의 흡착량은 증가하였으며, 생물흡착제 사이의 납의 흡착량은 미역 > 톳 > 모자반의 순이었다. 생물흡착제에 의한 납의 흡착은 Freundlich 흡착등온식보다는 Langmuir 흡착등온식에 더 잘 만족하는 것을 알 수 있었으며, 이로부터 본 연구에서 사용된 생물 흡착제에 의한 납 흡착은 단분자층을 이루는 화학흡착으로 생각되어졌다.

본 실험에서 사용된 생물질간의 납에 대한 흡착능은 미역 및 톳은 초기 납의 농도가 100 mg/L인 경우에 단위 미생물당 흡착량이 150 mg/g로 80 mg/g인 모자반에 비해 약 2배정도 높아 미역과 톳이 모자반보다 납에 대해 친화도가 더 높은 것을 알 수 있었다. 초기 반응속도법에 의해 구한 흡착속도는 초기 납농도에 대해 직선관계를 잘 만족하였으며, 본 실험 범위에서 흡착속도는 초기 납농도에 대해 다음과 같이 1차함수 관계로 표현할 수 있었다.

U. pinnatifida : $r_{ad} = 0.288C_0$,

H. fusiformis : $r_{ad} = 0.255C_0$,

S. fulvellum : $r_{ad} = 0.161C_0$.

이 식으로부터 농도 100 mg/L로 10 min 동안 운전하였을 경우에 최대 흡착량은 Langmuir 흡착등온식에서 얻어진 최대 흡착량 값과 거의 비슷한 결과가 얻어졌다. 초기속도법에 의해 구한 납의 흡착속도는 초기 납용액의 농도가 100 mg/L일 때, 모자반의 경우 14.7 mg/g·min, 톳과 미역의 경우 27~28 mg/g·min로 미역은 모자반보다 약 2배정도 빨리 흡착되었다.

사 용 기 호

- b : constant related to the energy of net enthalpy of adsorption
- C_0 : initial lead concentration in solution, mg/L
- C_e : measured concentration of lead in solution at equilibrium state, mg/L
- D_i : diffusion coefficient, cm^2/min
- K : indicator of sorption capacity
- k : rate constant, mg/g·min
- 1/n : adsorption intensity
- q : amount of lead adsorbed per unit weight of adsorbent at equilibrium state, mg/g
- q_e : amount of lead adsorbed per unit weight of adsorbent at equilibrium time, mg/g
- q_{max} : amount of lead adsorbed per unit weight of adsorbent, mg/g
- q_t : amount of lead adsorbed per unit weight of adsorbent with time, mg/g
- r : particle radius, cm
- r_{ad} : initial biosorption rate of lead, mg/g·min
- t : reaction time, min

참 고 문 헌

- 김오식, 1994, 폐기물처리공학 -유해물편(2)-, 환경관리인, 9, 21~27.
- Al-Duri, B., Y. Khader and G. McKay, 1992, Prediction of binary component isotherms for adsorption on heterogeneous surfaces, J. Chem. Technol. Biotechnol., 53, 345~352.

- Boyd, G.E., A.W. Adamson and L.S. Meyers, Jr., 1947a, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolite(II), kinetics, J. Am. Chem. Soc., 69, 2836.
- Boyd, G.E., J. Schubert and A.W. Adamson, 1947b, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolite(I), ion-exchange equilibria, J. Am. Chem. Soc., 69, 2818.
- Crank, J., 1975, The mathematics of diffusion, Clarendon Press, London. 349pp.
- Crist, R.H., K. Oberholser, N. Shank and M. Nguyen, 1981, Natura of binding between metallic ions and algal cell walls, Environ. Sci. Technol., 15, 1212~1217.
- EPA, 1991, Recovery of metals from sludges and wastewaters, EPA/600/S2-91/041, 548-028/40080, No. 127.
- Fogler, H.S., 1992, Elements of chemical reaction engineering, 2ed ed., Prentice-Hall, 205~207pp.
- Forest, E. and J.C. Roux, 1992, Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH, Appl. Microbiol. Biotechnol., 37, 399~403.
- Gadd, G.M. and L. de Rome, 1988, Biosorption of copper by fungal melanin, Appl. Microbiol. Biotechnol., 29, 610~617.
- Helfferich, F., 1962, Ion exchange, McGraw-Hill, New York.
- Horikoshi, T., A. Nakajima and T. Sakaguchi, 1981, Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. XIX. Accumulation of uranium by microorganism, Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 12, pp. 90~96.
- Mattuschka, B. and G. Straube, 1993, Biosorption metals by a waste biomass, J. Chem. Tech. Biotechnol., 58, 57~63.
- Naseem A.M., S.K. Sivarama and M.P. Maruthi, 1995, Biotechnology Letters, 17(5), 551~556.
- Norberg, A.B. and H. Persson, 1984, Accumulation of heavy metal ions by *Zoogloea ramigera*, Biotech. and Bioeng., 26, 239~246.
- Strandberg, G.W., S.E. Schumate II and J. R. Parrott, Jr., 1981, Microbial cells as biosorbents for heavy metals : Accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*, Appl. Environ. Microbiol., 41(1), 237~245.
- Volesky, B., H.A. May-Phillips and Z.R. Holan, 1993, Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*, Biotechnology & Bioengineering, 41, 826~829.
- Weber, W.J. and J.C. Morris, 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. San. Eng. Div., Am. Soc. Civil Eng., 89, SA2, 31.