

## 황산화세균 *Thiobacillus thiooxidans*에 의한 fly ash의 중금속 제거 특성: 고형물 농도의 영향

조 경 숙 · 문 희 선 · 이 인 숙<sup>1</sup>

(이화여자대학교 환경공학과, <sup>1</sup>이화여자대학교 생물과학과)

**적 요** - 혐기성 소화슬러지로부터 분리한 *Thiobacillus thiooxidans* MET균주를 이용하여 발전소 fly ash로부터 중금속의 용출효율에 미치는 fly ash 고형물 농도의 영향을 조사하였다. 고형물 농도가 20~100 g · L<sup>-1</sup>인 조건에서, *T. thiooxidans* MET균주는 지연기없이 기질로 첨가한 S<sup>0</sup>를 황산염으로 산화하였고, 이에 따라 배양액의 pH는 1 이하로 감소하였고 산화환원전위(ORP)는 420 mV 이상까지 증가하였다. 고형물 농도가 150~300 g · L<sup>-1</sup>로 높은 경우에는 fly ash 용액의 pH가 감소하고 ORP가 증가하기까지 4~8일간의 지연기가 관찰되었다. 각각의 고형물 농도에서 *T. thiooxidans* MET균주의 황산화 속도를 비교한 결과, 100 g · L<sup>-1</sup> 이하의 낮은 고형물 농도에서는 0.70~0.75 g-S · L<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup>의 속도를 얻을 수 있었으나, 150 g · L<sup>-1</sup> 이상의 높은 고형물 농도에서는 고형물 농도가 증가할수록 MET균주의 황산화 활성은 급격하게 저해 받았다. 중금속의 제거효율도 고형물 농도가 증가할수록 감소하였다. 또한, fly ash로부터 중금속이 용출되는 효율은 용액의 pH와 매우 높은 상관관계를 가지고 있었다. Zn, Cu 및 Mn의 경우, 용액의 pH가 3 이하가 되면 fly ash로부터 각각의 중금속이 용출되기 시작하였고, pH가 2 이하인 조건에서는 중금속 용출효율이 급격하게 증가하였다. Cr은 용액의 pH가 2.5 이하로 저하되어야만 용출되기 시작하였고, Pb는 용액의 pH가 2 이하로 저하되어야만 용출되기 시작하였다.

### 서 론

중금속으로 오염된 폐기물들의 발생량이 날로 증가하고 있는데, 산업폐수처리 후 발생하는 슬러지, 소각시설 및 화력발전소 등에서 발생하는 slag와 fly ash 등에는 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb 및 Zn과 같은 유독한 중금속이 대량 함유되어 있다(Davis 1987; Tyagi *et al.* 1991; Santarsiero & Ottavian 1995). 현재, 이러한 유독한 중금속을 다량 함유한 폐기물은 대부분 육상매립 방법이나 해양 투기 방법에 의해 최종 처분되고 있는데, 최종 처분 후 중금속이 용출되어 토양, 지하수, 하천 및 해양이 오염될 위험성이 매우 높다. 따라서, 중금속으로 오염된 폐기물에 의한 환경오염을 방지하기 위해서는 이러한 폐기물로부터 중금속을 제거하여 최종 처분하는 것이 필요하다. 또한, 폐기물로부터 중금속을 제거한 후에는 폐기물을 자원으로 재활용함으로써 매립지 부족 문제를 해결하고, 토지 이용도를 높일 수 있는 부수적인 효과도 기대할 수 있다. 예를 들면, 중금속을 제거한 슬러지를 토양에 주입하여 매립지의 복토제나 공원용 토지로 이용

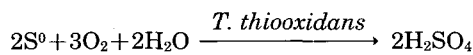
하거나, 퇴비화하여 퇴비로 사용할 수 있다.

각종 폐기물로부터 중금속을 제거하기 위한 가장 일반적인 방법은 pH 1.5~2.0에서 산처리를 하여 중금속을 제거하는 화학적 방법들이다(Tyagi & Couillard 1989). 화학적 방법은 가열과 산처리를 병행할 경우 중금속의 용해도를 높일 수 있어 효과적으로 중금속의 제거가 가능하다. 그러나, 산처리와 같은 화학적인 방법에 의해 유독 중금속 중의 하나인 Cu는 거의 용해되지 않는 문제가 있다. 화학적인 방법은 많은 양의 산을 필요로 하며, 이로 인해 처리 후 폐기물을 중화시키기 위한 중화제 사용량도 많기 때문에 시약 등의 재료비가 많이 소요되는 단점이 있다. 또한, 많은 양의 산을 사용하기 위해서는 내부식성의 재질로 처리 장치를 제작하여야 하기 때문에 시설비도 많이 소요되는 단점이 있다(Oliver & Carey 1976; Wozniak & Huang 1982; Tyagi *et al.* 1988; Lo & Chen 1990). 따라서, 이러한 문제점들을 극복하고, 보다 값싸게 폐기물의 중금속을 제거할 수 있는 새로운 폐기물 중금속 기술의 개발이 절실히 필요하게 되었다.

기존 화학적 처리법을 대체할 수 있는 새로운 방법으

로 미생물을 이용한 중금속 제거기술 개발에 많은 관심이 집중되고 있다(Tyagi *et al.* 1988; Tyagi *et al.* 1991; Jain & Tyagi 1992; Tyagi & Couillard 1994; Sreekrishnan & Tyagi 1996; Ryu *et al.* 1998; Cho *et al.* 1999). 생물용출법은 폐기물중에 함유된 고체상태의 황화물 형태의 중금속들의 표면에 황산화 세균이 부착하여 중금속을 산화시켜 수용상으로 녹여내거나, 황산화세균의 대사 부산물인 황산에 의해 불용성 중금속을 수용상으로 녹여내는 방법이다.

중금속의 생물용출법에 가장 많이 이용되고 있는 세균은 *T. thiooxidans*이다(Jain & Tyagi 1992; Tyagi & Couillard 1994). 폐기물로부터 중금속을 용출하기 위해 *T. thiooxidans*의 기질로 element sulfur(S<sup>0</sup>)를 첨가해주면, S<sup>0</sup>는 *T. thiooxidans*에 의해 황산으로 산화되고, 이 황산이 용액의 pH를 감소시키고 중금속을 용해한다.



이러한 황산화세균들을 이용하여 약 2~20일 동안에 폐기물중 Zn, Cu, Cd, Mn, Ni 등을 65~95%까지 제거할 수 있다(Tyagi *et al.* 1991; Blais *et al.* 1992; Jain & Tyagi 1992; Tyagi *et al.* 1992; Sreekrishnan & Tyagi 1996; Cho *et al.* 1999).

생물용출법은 상온과 상압 하에서 조업하므로 장치와 조업이 간단하며, 중금속 용출율이 높은 장점이 있다. 중금속의 생물용출법이 화학적 방법보다 적은 양의 산과 lime을 요구하기 때문에 화학적 방법보다 약 80%정도 저렴한 공정이다(Tyagi *et al.* 1988). 그러나, 기존의 연구 결과에 의하면, 중금속이 용출되기까지 8일에서 32일의 시간이 소요되고, 슬러지의 초기 pH를 2.5~4.0까지 인위적으로 저하시켜주어야 하는 단점이 있었다. 또한, 균주 위탁기관에서 분양 받은 균주의 활성은 슬러지에 자생하는 균주보다 중금속 용출 활성이 낮은 것으로 평가되었다. 따라서, 본 연구진은 혐기성 소화슬러지에 S<sup>0</sup>를 첨가하고 농화 배양하여 *T. thiooxidans* MET균주를 분리하였다(Lee 1999). *T. thiooxidans* MET균주는 호산성 균주임에도 불구하고 pH 6~7의 중성영역에서도 황산화능을 발휘할 수 있었다(Lee 1999). 이는 MET균주를 이용할 경우, 폐기물 용액의 초기 pH를 인위적으로 pH 4전후까지 저하시켜주지 않아도 중금속 용출이 가능함을 시사한다.

본 연구에서는 *T. thiooxidans* MET균주를 이용하여 화력발전소에서 발생된 fly ash의 중금속 제거 특성을 조사하였다. 특히, 중금속 제거효율에 미치는 fly ash 고형물 농도의 영향을 조사하였고, 각각의 고형물 농도에

**Table 1.** Concentration of heavy metals in fly ash

Heavy metal	Concentration (mg · kg <sup>-1</sup> dry fly ash)
Al	168,000
Cr	26
Mn	143
Ni	13
Cu	61
Zn	76
Cd	3
Pb	88

서 *T. thiooxidans* MET균주의 황산화 속도를 계산하였으며, 아울러 균주의 황산화 활성에 미치는 여러 인자의 영향을 고찰하였다. 또한, 중금속의 제거효율과 용액의 pH와의 상관관계를 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 1. Fly ash 시료

본 연구에 사용한 fly ash 시료는 충청남도 소재한 화력발전소에서 채취하였다. 사용한 fly ash에 함유되어 있는 중금속 농도를 Table 1에 나타내었다.

### 2. 사용균주 및 배양조건

본 연구에서 사용한 황산화세균은 혐기성 소화 슬러지를 분리원으로 하고 modified Waksman (MW)배지를 이용하여 20회 계대 배양하여 순수 분리한 *Thiobacillus thiooxidans* MET균주를 사용하였다(Lee 1999). MET균주를 대량배양하고 보존하기 위하여 MW배지를 이용하였다. MW 배지는 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.3%, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.01%, CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 0.03%, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.001%의 무기염 배지에 S<sup>0</sup>를 1% 첨가한 것으로, 배지의 pH는 4.0으로 조절하였다. S<sup>0</sup>는 12시간동안 자외선을 조사하여 멸균 처리하여 사용하였다. MW 배지에 MET균주를 접종하여 30°C에서 7~10일간 진탕배양(180 rpm, VS-8480SR, VISION, Korea)하였다. 이러한 방법으로 배양한 MET균주의 배양액 4 L을 3,000 rpm (VS-8480SR, VISION, Korea)에서 5분간 원심분리하여 미산화 S<sup>0</sup> 입자를 제거한 후, 상등액을 다시 8,000 rpm에서 30분간 원심분리하여 회수한 균체를 소량의 배지에 현탁하여 이를 종균으로 이용하였다. 모든 실험에서 종균의 접종농도는 47 mg-dry cell weight · L<sup>-1</sup>로 하였다.

### 3. *T. thiooxidans* MET균주를 이용한 fly ash의 중금속 용출

MET균주를 이용하여 중금속 제거효율에 미치는 fly

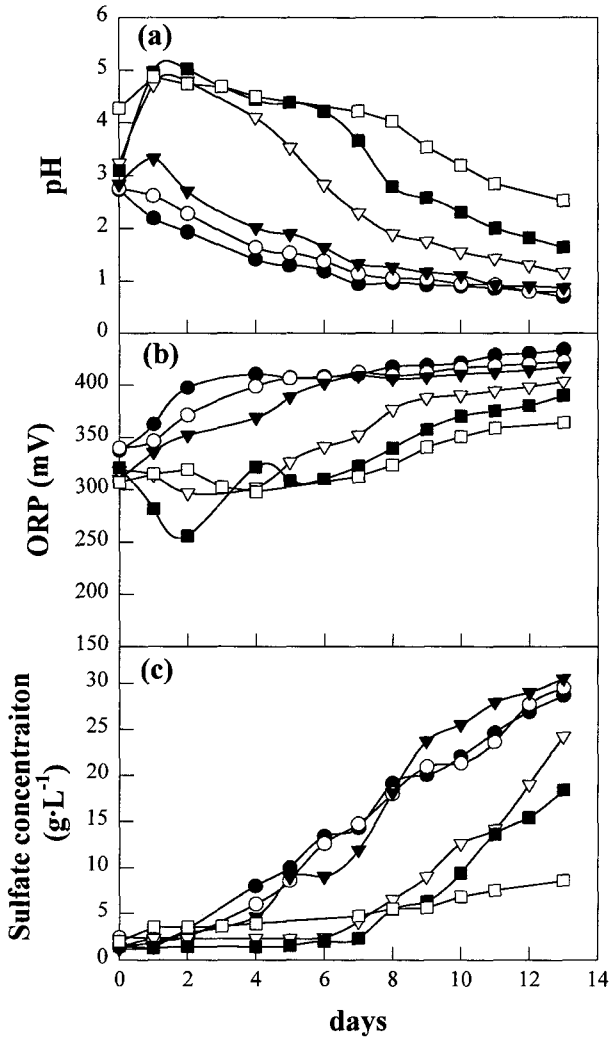


Fig. 1. Time profiles of (a) pH, (b) ORP and (c) sulfate concentration at different solid concentrations ( $g \cdot L^{-1}$ ). ●, 20; ○, 50; ▼, 100; ▽, 150; ■, 200; □, 300.

ash의 고형물 농도의 영향을 조사하였다. 무기염 배지에 fly ash를 고형물 농도가 각각  $20 g \cdot L^{-1}$ ,  $50 g \cdot L^{-1}$ ,  $100 g \cdot L^{-1}$ ,  $150 g \cdot L^{-1}$ ,  $200 g \cdot L^{-1}$  및  $300 g \cdot L^{-1}$ 가 되도록 넣은 용액 90 ml에  $S^0$ 를  $10 g \cdot L^{-1}$  첨가한 후, MET균주 현탁액을 10 ml 접종하였다.  $30^\circ C$ , 180 rpm에서 진탕 배양하면서 매일 시료를 채취하여 pH, 산화환원전위 (ORP), 황산염농도 및 중금속 농도를 측정하였다.

4. 분석 방법

Fly ash와 배양액 중의 중금속 농도는 유도결합플라즈마원자방사분광기 (Plasma 40, Perkin Elmer, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다. Fly ash에 함유된 중금속 농도

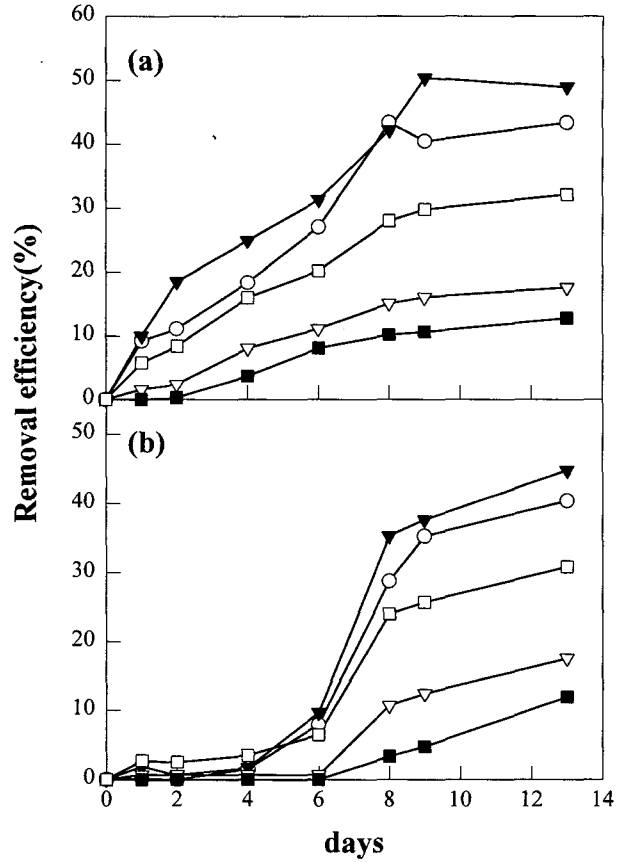


Fig. 2. Time profiles of removal efficiency of heavy metal at (a)  $100 g \cdot L^{-1}$  solid concentration and (b)  $150 g \cdot L^{-1}$  solid concentration. ○, Zn; ▼, Cu; ▽, Cr; ■, Pb; □, Mn.

를 측정하기 위해 건조 후 곱게 갈은 fly ash 0.1g에 염산과 질산의 혼합용액을 10 ml 넣고 microwave를 사용하여 전 처리한 후 분석하였다(Cho et al. 1996). 배양액 중의 황산염의 농도는 이온크로마토그래피 (Waters 510, U.S.A.; conductivity detector, Waters 432; IC-Pak™ Anion column:  $4.6 mm \Phi \times 50 mm L$ )를 이용하였다. 이동상으로는 sodium borate/gluconate 용액을 사용하였으며, 유속은  $1.2 ml \cdot min^{-1}$ , 온도는  $35^\circ C$ 로 설정하였다.

결과 및 고찰

1. Fly ash 고형물 농도별 pH, ORP 및 황산염 농도의 변화

Fly ash 농도를  $20 \sim 300 g \cdot L^{-1}$ 까지 설정하여 *T. thiooxidans* MET균주를 이용하여 중금속 용출 특성을 조사하였다. 각각의 슬러리 용액의 시간에 따른 반응액의 pH, ORP 및 황산염 농도의 변화를 Fig. 1에 도시하

였다.

Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 배양액의 pH는 초기 3.0에서 fly ash의 고형물 농도가  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  미만일 경우에는 *T. thiooxidans* MET균주에 의해  $\text{S}^0$ 가 산화됨에 따라 용액의 pH가 급격하게 감소하였다. 그러나, 고형물 농도가  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  이상일 경우, 1~2일 경과 후에 3.5~5.0까지 상승하였고, 고형물의 농도가 높을수록 pH의 상승폭이 증가하였다.  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  고형물 농도에서는 1일 경과후에 3.5로 약간 증가하였으나, 그 이후부터는 시간에 비례하여 pH가 감소하였다. 그러나,  $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  슬러리 농도에서는 4일,  $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  슬러리 농도에서는 6일,  $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  슬러리 농도에서는 8일의 지연기를 보인 후 pH의 감소가 관찰되었다. Fly ash의 고형물의 농도가 낮을수록 13일 배양 후의 최종 pH는 낮았다. 20, 50, 100, 150, 200 및  $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 의 고형물 농도에서는 얻은 최종 pH는 각각 0.7, 0.8, 0.9, 1.2, 1.6 및 2.5 이었다.

각각의 슬러리 용액의 ORP는 배양시간이 증가함에 따라 상승하였고, 배양액의 최종 ORP는 고형물 농도가 낮을수록 높게 유지되었다(Fig. 1 (b)).  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  이하의 고형물 농도에서는 지연기 없이 ORP가 증가하였으나,  $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  이상의 고형물 농도에서는 pH 변화와 유사하게 4~8일의 지연기 후에 ORP의 증가가 관찰되었다.  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  슬러리 용액의 경우 ORP가 최고 434 mV까지 증가하였고, 50, 100 및  $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  고형물 농도에서는 각각 423 mV, 418 mV 및 403 mV로, ORP가 400 mV 이상까지 증가하였다. 그러나,  $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 와  $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 의 고농도 슬러리 용액에서 배양 13일후의 ORP는 각각 390 mV와 364 mV에 머물렀다.

*T. thiooxidans* MET균주에 의한  $\text{S}^0$  산화는 배양액에서의 황산염 농도를 측정함으로써 확인하였다(Fig. 3 (c)). 모든 fly ash 용액에 첨가한 기질  $\text{S}^0$ 의 양은  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  이었다. pH와 ORP 결과와 유사하게, fly ash의 고형물 농도가 증가할수록 슬러리 용액 중의 축적된 황산염 농도는 감소하는 경향이 보였다. 즉,  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  이하의 고형물 농도에서는 배양 13일 후의 황산염 농도는  $29 \sim 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 까지 증가하였으나,  $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  고형물 농도에서는  $24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 고형물 농도가  $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 인 조건에서는  $18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 에서는  $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 까지 증가하였다.

기질로 공급한  $\text{S}^0$   $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 가 모두 산화되면 양론적으로  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 의 황산염이 생성된다. 본 연구에서는 용액 중에 생산된 황산염의 양으로부터 기질로 첨가한  $\text{S}^0$ 의 산화율과 황산화속도를 계산하여 Table 2에 정리하였다.

Fly ash의 고형물 농도가  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  이하인 경우에는

**Table 2.** Sulfur oxidation in fly ash solution with different solid concentrations

Total solids ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Sulfur oxidized (%)	Sulfur oxidation rate ( $\text{g-S} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )
20	90.1	0.70
50	90.5	0.70
100	97.7	0.75
150	75.8	0.58
200	56.3	0.43
300	21.8	0.17

**Table 3.** Heavy metal solubilization with different solids concentration

Solid concentrations ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Culture time (days)	Metals solubilized(%)				
		Zn	Cu	Cr	Pb	Mn
20	4	44.7	67.0	20.0	9.14	21.2
	8	52.5	82.6	20.4	15.6	35.2
	13	68.6	100.0	27.0	19.7	44.1
50	4	24.2	37.8	11.3	7.87	19.6
	8	46.0	57.6	16.8	13.2	31.2
	13	58.5	65.7	21.6	16.4	40.2
100	4	18.4	25.0	8.09	3.73	16.0
	8	42.3	42.2	15.1	10.2	28.0
	13	43.4	49.0	17.6	12.8	32.2
150	4	1.59	1.72	0.69	0	3.50
	8	28.8	35.3	10.7	3.38	24.1
	13	40.4	44.8	17.6	12.0	30.9
200	4	9.73	1.03	0.48	0	3.55
	8	11.8	7.87	0	0	6.29
	13	30.7	27.7	13.4	6.95	26.4

황산화율은 90% 이상이었고,  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  고형물 농도에서의 황산화율은 97.7%로 최대값을 나타냈다. 그러나,  $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  이상의 고형물 농도에서의 황산화율은 고형물 농도가 증가할수록 감소하였다. 즉,  $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  고형물 농도에서 75.8%,  $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  고형물 농도에서 56.3%의 황산화율을 얻을 수 있었고,  $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  고형물 농도에서는 첨가한  $\text{S}^0$ 의 21.8%만이 산화되었다. 황산화 속도의 경우,  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  이하의 낮은 고형물 농도에서는  $0.70 \sim 0.75 \text{ g-S} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 의 속도를 얻을 수 있었으나,  $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  이상의 높은 고형물 농도에서는 고형물 농도가 증가할수록 MET균주의 황산화속도가 급격하게 감소하였다.

Fig. 1에 도시한 바와 같이 fly ash의 고형물 농도가 증가함에 따라 배양액의 초기 pH 증가폭이 크고, 배양액의 최종 pH가 상대적으로 높은 것은 fly ash 자체가 가지고 있는 완충력(buffering capacity) 때문이다(Sreekrishnan *et al.* 1993). 일반적으로 완충력이 큰 폐기물일

수록 pH의 감소에 필요로 하는 황산염의 양이 증가할 뿐만 아니라 중금속 용출 효율도 저해하는 것으로 밝혀졌다(Sreekrishnan *et al.* 1993; Cho *et al.* 1999). 그러므로, 본 연구에서 사용한 fly ash의 고형물 농도가 증가함에 따라 단위 부피당 슬러리 용액의 완충력은 증가하여 동일한 문제가 발생하는 것으로 생각된다. Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이, 본 연구에서 사용한 *T. thiooxidans* MET균주는 초기 pH 조절 없이도 중성부근에서 황산화가 가능하여 fly ash 용액의 pH를 낮출 수 있지만, 고농도 fly ash 용액의 중금속 용출 효율을 향상시키기 위해서는 소량의 화학약품을 사용하여 fly ash 용액의 완충력을 감소시키는 것이 바람직할 것으로 사료되었다.

## 2. 중금속 용출 효율에 미치는 fly ash 고형물 농도의 영향

발전소 fly ash의 고형물 농도가 20~200 g·L<sup>-1</sup>인 슬러리 용액으로부터 용출된 중금속 농도를 측정하여 중금속 제거효율을 조사하였다. Fig. 2에 fly ash 고형물 농도가 100 g·L<sup>-1</sup>와 150 g·L<sup>-1</sup>인 조건에서 배양시간에 따른 Zn, Cu, Cr, Pb 및 Mn의 제거효율을 도시하였다.

100 g·L<sup>-1</sup> 고형물 농도의 경우(Fig. 2 (a)), 제거효율의 절대값은 중금속의 종류에 따라 차이가 있었으나, 중금속의 제거효율은 배양 8~9일까지는 시간에 비례하여 급격하게 증가하였으나, 8일 이후에는 거의 변화가 없거나 약간씩 증가하였다. 즉, 8~9일 경과 후에는 거의 대부분의 중금속이 포화 농도까지도 용출되어 제거됨을 알 수 있었다.

고형물 농도가 150 g·L<sup>-1</sup>인 조건에서는(Fig. 2(b)), 배양 4~6일 동안에는 중금속의 용출이 거의 일어나지 않았고, 4~6일 이후부터 각각의 중금속 제거효율이 급격하게 증가하였다. Cu, Zn 및 Mn은 배양 4일 이후부터, Cr과 Pb는 6일 이후부터 용출되기 시작하였다. 중금속 용출이 일어나지 않는 4~6일의 지연기 동안의 슬러리 용액의 pH는 3.0이상이었으며, ORP는 350 mV 이하이었다(Fig. 1). Fly ash 용액의 pH와 중금속 제거효율간의 상관관계는 다음 절에서 자세히 설명하였다.

Fly ash의 고형물 농도가 20~200 g·L<sup>-1</sup>인 조건에서 4일, 8일 및 13일 동안 용출실험을 수행하여 얻은 각 중금속의 제거효율을 Table 3에 나타내었다.

Fly ash 고형물 농도가 100 g·L<sup>-1</sup> 이하의 고형물 농도에서는, 8일 동안의 배양에 의해 제거 가능한 중금속이 거의 대부분 용출되어 제거될 수 있었다. 그러나, fly ash의 고형물 농도가 150 g·L<sup>-1</sup>와 200 g·L<sup>-1</sup>인 조건에서는 초기 4일 동안에는 중금속이 거의 용출되지 않았고, 8일 경과이후부터 중금속 용출반응이 진행됨을 알 수

있었다. Fly ash의 고형물 농도가 높은 경우에는 초기 4일 동안에는 용액의 pH가 4.0 이상이기 때문에 중금속 용출반응이 거의 일어나지 않는 것으로 판단되었다.

13일 동안 용출실험 결과를 기준으로 각각의 중금속 제거효율에 미치는 fly ash 고형물 농도의 영향을 살펴보면, Zn의 제거효율은 20 g·L<sup>-1</sup> 용액에서 68.6%, 50 g·L<sup>-1</sup>에서 58.5%, 100 g·L<sup>-1</sup>에서 43.4%, 150 g·L<sup>-1</sup>에서 40.4%, 200 g·L<sup>-1</sup>에서 30.7%로, 모든 고형물 농도에서 비교적 높은 제거효율을 얻을 수 있었다.

Cu의 경우, 20 g·L<sup>-1</sup> 고형물 농도에서의 거의 완전히 제거 가능하였으나, 고형물 농도가 증가할수록 제거효율이 급격하게 감소하는 경향이 관찰되었다. Cr의 제거효율은 20 g·L<sup>-1</sup>와 50 g·L<sup>-1</sup>의 낮은 고형물 농도에서는 각각 27.0%와 21.6%이었고, 100 g·L<sup>-1</sup> 이상의 고형물 농도에서는 약 13~18%의 제거효율을 얻을 수 있었다. Pb의 제거효율은 고형물 농도에 상관없이 20% 미만으로 가장 제거하기 곤란한 중금속임을 알 수 있었다.

Mn의 경우, 20~50 g·L<sup>-1</sup> 고형물 농도에서는 40~44%의 제거효율을, 100~150 g·L<sup>-1</sup> 고형물 농도에서는 31~32%의 제거효율을 얻을 수 있었고, 200 g·L<sup>-1</sup> 고형물 농도에서는 26%의 제거효율을 얻을 수 있었다.

Fig. 1, Fig. 2, Table 2과 Table 3에 나타낸 바와 같이, fly ash의 고형물 농도가 증가함에 따라 *T. thiooxidans* MET균주의 황산화 활성이 감소하였고, 이에 상응하여 중금속의 용출효율도 감소하였다. 이러한 현상의 원인으로서는 고형물 입자의 뭉침과 침전에 의한 물질전달 저해와 fly ash 중에 함유되어 있는 MET균주의 황산화 활성 저해물질의 영향을 생각할 수 있다. Fly ash의 고형물 농도가 높은 용액에서는 배양이 진행됨에 따라 입자들의 침전이 일어나거나, 입자 크기가 점점 작아져서 생긴 미세입자에 의해 배양액의 점도가 증가하는 것이 관찰되었다. 결과적으로 고농도 슬러리 용액에서는 호기성이고 탄소원으로 이산화탄소를 이용하는 독립영양세균인 *T. thiooxidans* MET균주가 필요로 하는 산소와 이산화탄소와 같은 가스상의 영양물질의 공급이 원활하지 못하게 되고, 따라서 MET균주의 황산화 활성이 저해받게 된다. 이러한 현상은 *T. ferrooxidans*를 이용한 석탄탈황공정(Ryu *et al.* 1993), 점토 중 철분순물의 생물학적 제거공정(Ryu *et al.* 1995) 및 하수슬러지의 생물학적 중금속 제거공정(Ryu *et al.* 1998; Cho *et al.* 1999)과 같은 슬러리 시스템을 이용하는 생물학적 처리 방법에서 보고되고 있다.

Fly ash 고형물의 농도가 증가할수록 fly ash 중에 함유된 여러 저해물질들이 용출되는 양이 증가함에 따라 MET균주의 황산화 활성이 저해 받을 수 있다. 하수슬

러지로부터 황산화세균이나 철산화세균을 이용하여 중금속을 제거하는 연구에서도 슬러지의 고형물 농도가 증가할수록 좀 더 많은 양의 유기물이나 여러 저해물질이 용출되며 이로 인해 미생물의 활성을 저해받는 것으로 밝혀졌다(Ryu *et al.* 1998; Cho *et al.* 1999).

3. 슬러리 용액의 pH와 중금속 용출 효율의 상관관계

Fig. 1, Fig. 2 및 Table 3에 나타난 바와 같이 fly ash 슬러리 용액의 pH가 낮을수록 중금속 제거효율은 높아

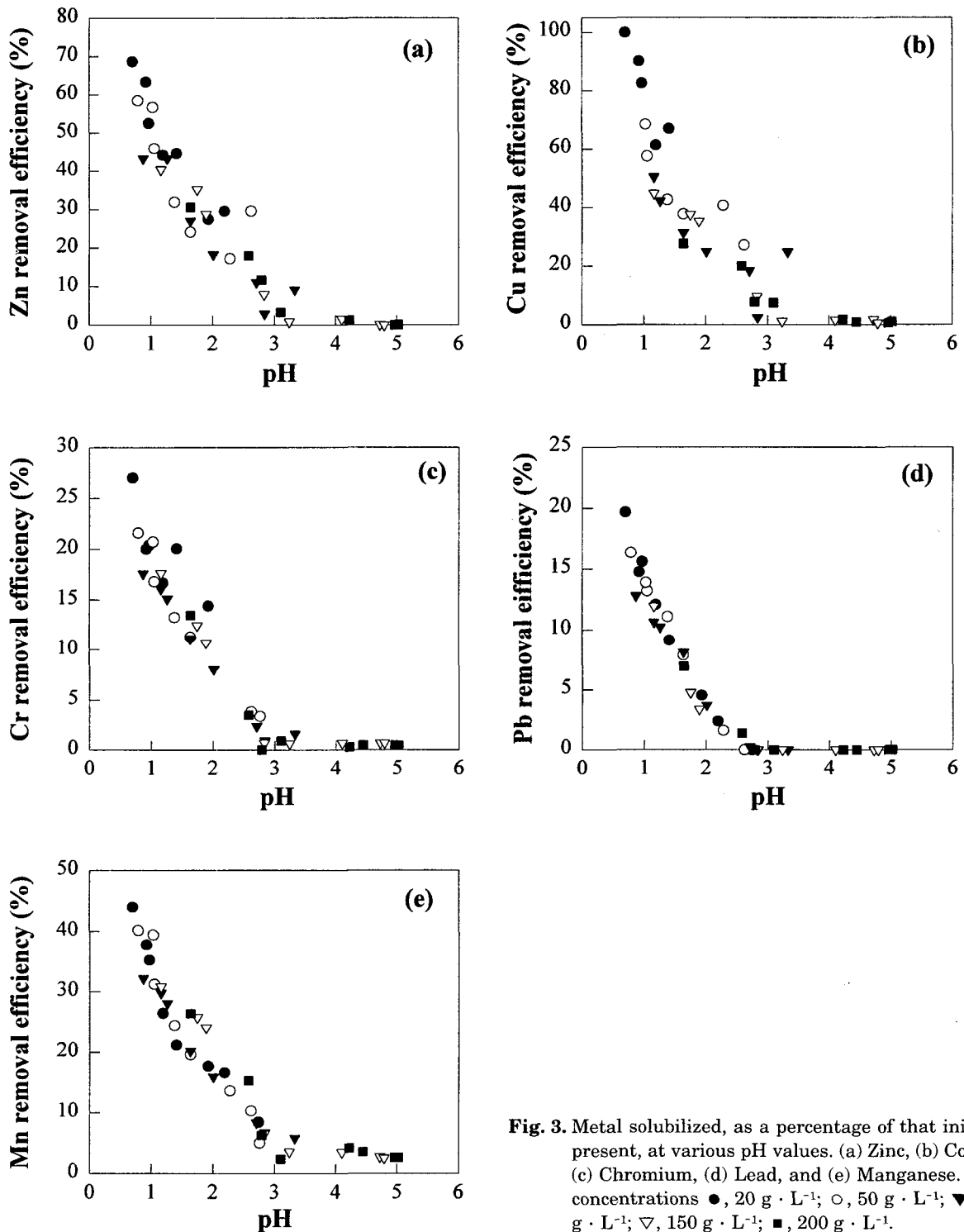


Fig. 3. Metal solubilized, as a percentage of that initially present, at various pH values. (a) Zinc, (b) Copper, (c) Chromium, (d) Lead, and (e) Manganese. Solid concentrations ●, 20 g · L<sup>-1</sup>; ○, 50 g · L<sup>-1</sup>; ▼, 100 g · L<sup>-1</sup>; ▽, 150 g · L<sup>-1</sup>; ■, 200 g · L<sup>-1</sup>.

짐을 알 수 있었다. 따라서, 슬러리 용액의 pH와 중금속 용출효율간의 상관관계를 도출해내기 위해, 20~200 g · L<sup>-1</sup>의 고형물 농도 조건에서 각각의 슬러리 용액의 pH 별로 얻은 중금속 제거효율을 Fig. 3에 도시하였다.

Zn의 경우, 슬러리 용액의 pH가 3 이하가 되면 fly ash로부터 Zn이 용출되기 시작하여 pH 2에서 약 15~20%의 제거효율을 얻을 수 있었다(Fig. 3(a)). pH가 2이하인 조건에서는 Zn의 제거효율이 급격하게 증가하여, 용액의 pH가 1까지 저하되면 Zn의 제거효율은 40~53%까지 증가하였다. 슬러리 용액의 pH가 1 이하로 저하된 조건에서의 Zn의 제거효율은 60~70%이었다. Cu의 경우도 Zn과 유사하게, 슬러리 용액의 pH가 3 이하로 저하되면 용출되기 시작하여 pH가 2 이하로 저하되면 제거효율이 급격하게 증가하였다(Fig. 3(b)). Cu의 제거효율은 pH 2전후에서 35~45%, pH 1전후에서 55~70%의 제거효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. Mn의 제거효율도 슬러리 용액의 pH가 3 이하로 저하되기 시작하면 용출되기 시작하여 슬러리 용액의 pH가 2이하로 저하되면 많은 양이 용출되어 제거됨을 알 수 있었다(Fig. 3(e)).

그러나, Zn, Cu 및 Mn과는 대조적으로 Cr는 슬러리의 pH가 2.5 이하로 저하되어야만 용출되기 시작하였고 pH 2에서의 제거효율도 10% 미만이었다(Fig. 3(c)). 또한, Pb의 경우도 슬러리 용액의 pH가 2이하로 저하되어야만 용출되기 시작하였다(Fig. 3(d)). 즉, Cr과 Pb는 Zn, Cu 및 Mn보다는 낮은 pH 조건에서 용출이 가능한 중금속임을 알 수 있었다.

Fly ash 용액의 pH가 3 이하인 조건하에서 중금속 용출효율과 pH와의 상관관계를 1차식으로 해석하면 각 중금속의 종류에 따른 상관계수는 0.89~0.96이었다. 이는 중금속 용출효율은 pH에 의존함을 의미한다.

현재, 발전소로부터 배출되는 fly ash를 포함한 소각재는 매립처리되고 있으나, 매립지로부터 용출된 중금속에 의해 주변 하천, 토양 및 지하수까지 오염되고 있는 실정이다. 본 연구 실험 결과, 황산화세균인 *Thiobacillus thiooxidans* MET균주를 이용하여 중금속으로 오염된 발전소 fly ash로부터 중금속을 용출시켜 제거하는 것이 가능함을 알 수 있었다. 본 연구에서 사용한 fly ash에 함유되어 있는 중금속 함량이 낮아 중금속 제거효율이 상대적으로 낮은 것으로 평가되었지만, 중금속 함량이 높은 시료를 사용할 경우 중금속 제거효율은 높아질 것으로 예상된다.

## 사 사

본 연구는 1997년도 과학기술처 여자대학교 연구기반 확충사업 연구비(과제번호 97-N6-01-01-A-26)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Blais JF, JC Auclair & RD Tyagi (1992) Cooperation between two *Thiobacillus* strain for trace metals removal from municipal sludge. *Can. J. Microbiol.* **38** : 181-187.
- Cho KS, HW Ryu & YK Chang (1996) Chemical characteristics and microbial activity of streams contaminated by the abandoned coal mine drainage. *Kor. J. Ecol.* **19** : 365-373.
- Cho KS, HW Ryu & HS Moon (1999) Effects of sludge solid and S<sup>0</sup> amount on the bioleaching of heavy metals from sewage sludge using sulfur-oxidizing bacteria. *Kor. J. Environ. Eng.* in press.
- Davis RD (1987) Use of sewage sludge on land in the United Kingdom. *Water Sci. Technol.* **19** : 1-6.
- Jain DK & RD Taygi (1992) Leaching of heavy metals from anaerobic sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria. *Enzyme Microb. Technol.* **14** : 376-383.
- Lee EY (1999) Isolation and deodorizing characteristics of sulfur oxidizing bacteria and ammonia oxidizing bacteria for the removal of sulfur containing malodorous compounds and ammonia. Doctor thesis, Ewha Womans University.
- Lo KS & YH Chen (1990) Extracting heavy metals from municipal and industrial sludges. *Sci. Total Environ.* **90** : 99-116.
- Oliver GG & JH Carey (1976) Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Water Res.* **10** : 1077-1081.
- Ryu HW, YK Chang & SD Kim (1993) Microbial coal desulfurization in an airlift bioreactor by sulfur-oxidizing bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Fuel Process. Technol.* **36** : 267-275.
- Ryu HW, KS Cho, YK Chang & SD Kim (1995) Refinement of low-grade clay by microbial removal of sulfur and iron compounds using *Thiobacillus ferrooxidans*. *J. Ferment. Bioeng.* **79** : 46-52.
- Ryu HW, YJ Kim, KS Cho, KS Kang & HM Choi (1998) Effect of sludge concentration on removal of heavy metals from digested sludge by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.* **13** : 279-283.
- Santarsiero A & M Ottavian (1995) Evaluation of heavy

- metals in slags from medical waste incinerator. *Microchemical J.* **51** : 166-169.
- Sreekrishnan TR, RD Tyagi, JF Blais & PGC Campbell (1993) Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge-I. effects of process parameters. *Wat. Res.* **27**: 1641-1651.
- Sreekrishnan TR & RD Tyagi (1996) A comparative study of the cost of leaching out heavy metal from sewage sludges. *Proc. Biochem.* **31** : 31-41.
- Tyagi RD, JF Blais & B Boulanger (1992) Simultaneous municipal sludge digestion and metal leaching. *J. Environ. Sci. Heal.* **28** : 1361-1379.
- Tyagi RD & D Couillard (1989) Bacterial leaching of metals from sludge. pp. 537-591. In *Encyclopedia of Environmental Control Technology* (Cheremisinoff PE ed). Gulf Publishing Co., Houston.
- Tyagi RD & D Couillard (1994) An innovative biological process for heavy metals removal from municipal sludge, pp. 307-318. In *Biological Degradation of Wastes* (Martin AM ed). Elsevier Appl. Sci., New York.
- Tyagi RD, D. Couillard & FT Tran (1988) Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbial methods. *Environ. Pollut.* **50** : 295-316.
- Tyagi RC, D. Couillard & FT Tran (1991) Comparative study of bacterial leaching of metals from sewage sludge in continuous stirred tank and air-lift reactors. *Proc. Biochem.* **26**: 47-54.
- Wozniak DJ & JYC Huang (1982) Variables affecting metal removal from sludge. *Res. J. Wat. Pollut. Control Fed.* **54** : 1574-1580.

## Characterization of Heavy Metals Bioleaching from Fly Ash by a Sulfur-Oxidizing Bacterium *Thiobacillus thiooxidans*: Effect of Solid Concentrations

Kyung-Suk Cho, Hee Sun Moon and In Sook Lee<sup>1</sup>

(Department of Environmental Science and Engineering, <sup>1</sup>Department of Biological Science, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea)

**Abstract** - The bioleaching of heavy metals from fly ash was performed by *Thiobacillus thiooxidans* MET isolated from the enrichment culture of an anaerobically digested sludge. The effect of solid concentrations on the efficiency of metal leaching was studied in shaken flasks. In the range of solid concentrations  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  to  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , *T. thiooxidans* MET oxidized  $\text{S}^0$  to sulfate without any lag period. The final pH of slurry solution was decreased to below pH 1, and the final oxido-redox potential (ORP) was increased to over 420 mV in the solid concentrations below  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . However, the initial lag period of 4 to 8 days was required to obtain the pH reduction and ORP increase of the slurry solutions in the range of solid concentrations  $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  to  $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . The sulfur oxidation rate of *T. thiooxidans* MET in  $20 \sim 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  solid concentrations was  $0.70 \sim 0.75 \text{ g-S} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , but its sulfur oxidation activity was remarkably inhibited with increasing solid concentration over  $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Increasing fly ash solids concentration in the range of solids concentration  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  to  $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  decreased the removal efficiency of Zn, Cu, Mn, Cr and Pb. The solubilization of heavy metals from fly ash was strongly correlated with the pH value of slurry solution. When the pH of slurry solution was reduced to 3, the solubilization process of Zn, Cu and Mn started, and their solubilization efficiency of Zn, Cu and Mn was progressively increased below pH 2. However, the solubilization process of Cr and Pb started at pH 2.5 and 2.0, respectively. [*Thiobacillus thiooxidans*, Bioleaching, Heavy metals, Fly ash, Solids concentration].