

Thiobacillus thiooxidans MET를 이용한 중금속 제거 효율에 미치는 슬러지 성상의 영향

임 설 희 · ¹이 소 은 · ¹이 인 숙 · †조 경 숙 · ²류 희 옥
이화여자대학교 국가지정 지하환경 연구실, 이화여자대학교 생물학과¹, 숭실대학교 환경 · 화학공학과²
(접수 : 2001. 7. 23., 게재승인 : 2001. 8. 21.)

Effect of Sludge Digestion on Removal Efficiency of Heavy Metals from Sewage Sludge Using *Thiobacillus thiooxidans* MET

Sul hee Lim, So Eun Lee¹, In Sook Lee¹, Kyung-Suk Cho†, and Hee Wook Ryu²
National Subsurface Environmental Research Laboratory, Ewha Womans University, ¹Department of Biological
Science, Ewha Womans University, ²Dept. of Chemical and Environmental Engineering, Soongsil University
(Received : 2001. 7. 23., Accepted : 2001. 8. 21.)

The effect of sludge digestion on the leaching efficiency of heavy metals from sludge by bioleaching with *Thiobacillus thiooxidans* MET was investigated. The used sludges were a non- and anaerobically digested. The leaching efficiency of heavy metals was strongly dependent on the pH of the sludge solution rather than the sludge condition and solid concentration. The lower the pH the more heavy metal was leached from 3.0 of pH. The sequent orders of leaching heavy metals were Zn, Cu, and Cr. Although the buffering capacity of non-digested sludge was similar to anaerobically digested sludge, the pH decrease rate of the anaerobically digested sludge solution was faster than that of the non-digested sludge solution due to the higher sulfur oxidation rate of *T. thiooxidans* MET in the anaerobically digested sludge. The amount of leached heavy metals from the anaerobically digested sludge showed higher than that of non-digested sludge at the same pH value. This result might be caused by the difference of the insoluble metal types, which were contained in the sludge. An increase in sludge solids concentration decreased the leaching efficiency of heavy metals in the range of solids concentration 10 g/L to 70 g/L. The optimum ratio of S⁰ to sludge solid was 0.1 in both the sludge. The bioleaching process of heavy metals with *T. thiooxidans* MET showed the disinfecting effect over 90% as well as the reduction effect in sludge weight of 20%.

Key Words : biological leaching, heavy metals, sludge digestion, *Thiobacillus thiooxidans*

서 론

정부는 2005년까지 하수도 보급률을 80%로 향상시킬 계획으로 하수종말처리시설의 설치 및 증설 사업을 계속 추진하고 있으며, 도시지역의 하수처리사업과는 별도로 농어촌 지역의 생활환경 개선과 상수원 수질 오염 방지를 위하여 농어촌 하수 처리사업을 추진하고 있다 (1). 따라서, 하수처리시설이 증가함에 따라 하수슬러지의 발생량도 증가될 전망이다, 2001년부터 수도권 매립지에 하수처리 슬러지 매립이 중단될

계획이므로, 대부분 육상매립에 의존하고 있는 현재의 슬러지 처리/처분 방법을 대체할 수 있는 새로운 방법들이 절실히 요구되고 있다. 새로운 슬러지 처리 방법으로 소각, 고형화, 열분해 등의 물리화학적 방법과 슬러지를 건조하거나 퇴비화하여 토양에 주입하는 방법들이 고려되고 있다. 그런데, 슬러지를 토양에 환원시키는데 있어 가장 문제 시 되는 것은 슬러지 중에 함유되어 있는 중금속에 의한 토양 및 지하수 오염 문제이다. 일반적으로 하수 슬러지의 중금속 함량은 0.5-2.0%이고, 어떤 경우에는 총 금속 함량이 4.0%에 이르기 도 한다 (2-4). 특히, 도시와 공단지역이 복합되어 있는 지역의 하수처리장에서 배출되는 슬러지 내의 중금속은 규제기준치의 수십 배를 초과하기도 한다.

하수슬러지로부터 중금속을 제거하는 방법으로는 chlorination, ion exchange, ethylenediaminetetra-acetic acid와 nitrilotriacetic acid 같은 chelation agent 이용 및 염산을 첨가하여 고온에서

†Corresponding Author : National Subsurface Environmental Research Laboratory, Ewha Womans University, 11-1 Deahyundong, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea.

Tel : 02-3277-2393, Fax : 02-277-3275

E-mail : kscho@ewha.ac.kr

중금속을 용출시키는 방법 등이 있다(5). 이러한 방법들은 고가의 재료비 및 운전비가 소요될 뿐만 아니라, 조업과정에서 많은 문제들이 발생되기 쉽고 중금속 용출 효율도 낮아 실용성이 낮다(6-8). 황산, 염산, 질산 혹은 초산 등을 이용하여 슬러지를 산성화하여 중금속을 용출시키는 화학적 산처리법이 많이 연구되어졌으나, 이 방법은 슬러지의 pH를 저하시키기 위해서는 많은 양의 산용액이 소요되고, 처리 후 슬러지를 중화시키기 위해서도 많은 양의 알카리 물질을 사용해야 하는 단점이 있다(8,9).

기존의 화학적 산처리법을 대체할 수 있는 새로운 방법으로 *Thiobacillus spp.*를 이용한 생물학적 중금속 제거 기술 개발에 많은 관심이 집중되고 있다 (2-5, 10-12). 생물학적 중금속 제거 기술의 원리는 슬러지에 함유된 불용성의 중금속화합물을 생물의 직접적인 대사작용이나 대사산물에 의해 가용성의 중금속화합물의 형태로 용출하여 제거하는 것이다 (11, 12). 생물학적 중금속 제거법은 상온·상압하에서 조업하므로 장치와 조업이 간단하고 중금속 용출효율이 높은 장점이 있고, 화학적 방법보다 약 80% 저렴한 경제적인 방법이다 (7,9,13). 또한, 중금속 용출과정에서 중요한 비료성분인 질소와 인의 손실이 거의 없는 장점이 있다 (14).

지금까지 중금속의 생물학적 용출에 호산성 세균인 *T. ferrooxidans*와 *T. thiooxidans*균주가 효과적인 것으로 알려져 있어 많은 연구들이 진행되고 있다 (2,10,11). 슬러지에 두 균주의 기질로 $FeSO_4$ 와 elemental sulfur (S^0)를 첨가하여 균주의 직접산화 혹은 대사산물이 황산에 의해 중금속이 용출된다. 그런데, 기존의 이 두 균주를 사용할 경우, 중금속이 용출되기 까지 8일에서 32일까지 시간이 많이 소요되고, 슬러지의 초기 pH를 2.5~4.0까지 인위적으로 저하시켜 주어야 하는 단점이 있었다 (3,5). 또한, *T. ferrooxidans*의 경우 균주의 활성이 유기물에 저해를 많이 받아 하수슬러지와 같이 유기물의 농도가 높은 폐기물로부터 중금속을 제거하는 것은 곤란하였다 (11). 따라서, Tyagi 등은 슬러지에 elemental sulfur를 첨가하여 집식배양하여 중성의 황산화세균인 *T. thiooparus*와 호산성세균인 *T. thiooxidans*의 구성된 혼합 균주 배양액을 얻었다. 이 배양액을 이용할 경우, 슬러지의 초기 pH 조절 없이 중금속 용출이 가능함을 보였다 (3,5).

본 연구진은 혐기 소화 슬러지에 elemental sulfur를 첨가하여 농화 배양한 배양액으로부터 중성에서부터 산성 조건까지 폭넓은 pH 범위에서 황산화능을 발휘하며 유기물에 대해 어느 정도 내성을 보이는 *T. thiooxidans* MET 균주를 분리하여, fly ash 중의 중금속을 효율적으로 용출시켜 제거 가능함을 보고한 바 있다(12). 본 연구에서는 *T. thiooxidans* MET 균주를 이용하여 비소화 슬러지와 혐기성 소화 슬러지로부터 중금속을 용출하여 제거하는데 영향을 미치는 슬러지 성상의 영향을 조사하였다. 또한, 중금속이 용출되는 동안의 일반세균수의 변화와 고형물 농도 등 슬러지 특성 변화를 규명하였다.

재료 및 방법

슬러지

본 연구에 사용한 슬러지는 경기도 I 하수 처리장의 슬러지 농축조에서 채취한 비소화 슬러지와 메탄발효조에서 채취

Table 1. Heavy metal concentration in non-digested and anaerobically digested sludges

| Heavy metal | Concentration (mg/kg) | |
|-------------|-----------------------|-------------------------------|
| | Non-digested sludge | Anaerobically digested sludge |
| Cd | 7.9 | 9.5 |
| Cr | 2427.3 | 2922.3 |
| Cu | 3288.9 | 3871.3 |
| Mn | 1019.7 | 1072.6 |
| Ni | 594.7 | 789.5 |
| Pb | 23.7 | 20.7 |
| Zn | 3427.8 | 3840.0 |

한 혐기성 소화 슬러지이다. 각 슬러지 중에 함유된 중금속 농도를 Table 1에 정리하였다.

균주 및 배지 조성

본 연구에서 사용한 중금속 용출 균주는 혐기성 소화 슬러지로부터 순수 분리한 *T. thiooxidans* MET이다 (12). MET 균주는 Modified Waksman (MW) 배지를 이용하여 30°C, 180 rpm에서 진탕 배양하였다. MW 배지는 K_2HPO_4 3.0 g/L, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.1 g/L, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.3 g/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.01 g/L의 최소 영양염 배지(MS 배지)에 S^0 를 10 g/L 첨가한 것으로, 배지의 pH는 4.0으로 조절하였다.

***T. thiooxidans* MET를 이용한 슬러지의 중금속 제거**

비소화 슬러지와 혐기성 소화 슬러지를 대상으로 *T. thiooxidans* MET 균주를 이용한 중금속 용출 효율에 미치는 슬러지 성상의 영향을 규명하였다. 우선, 다양한 슬러지 고형물 농도에서의 중금속 용출 특성을 조사하였다. 250 mL 플라스크에 100 mL의 MS 배지를 넣고, 각각의 슬러지를 고형물 농도가 각각 10, 20, 30, 50 및 70 g/L가 되도록 첨가한 후, S^0 를 10 g/L 첨가하였다. 하수처리장에서 채취한 비소화 슬러지와 혐기성 소화 슬러지 용액의 고형물 농도는 20 g/L 전후이므로, 이 슬러지 용액을 희석하거나 원심분리에 의해 농축하여 고형물 농도를 조절하였다. MW 배지에서 5일간 배양한 MET 균주의 배양액을 고형물 농도가 다른 슬러지 용액에 10% (v/v) 접종하였다. 30°C, 180 rpm에서 진탕 배양하면서 매일 시료를 채취하여 pH, ORP, 황산염농도 및 중금속 농도를 측정하였다. 또한, 비소화 슬러지와 혐기성 소화 슬러지로부터 중금속 용출 효율에 미치는 기질(S^0) 농도의 영향을 조사하였다. 슬러지 고형물 농도를 40 g/L로 하고, S^0 의 첨가량을 2, 4, 6, 8 및 10 g/L로 설정한 조건에서 MET 균주에 의한 중금속 용출 특성을 조사하였다. 또한, 슬러지 고형물 농도 40 g/L, S^0 첨가량 10 g/L인 조건에서, 중금속이 용출되는 과정에서 일반 세균의 살균효과를 조사하기 위하여 세균 수를 측정하였고, 고형물 농도 변화도 조사하였다.

분석 방법

슬러지와 배양액 중의 중금속 농도는 유도결합 플라즈마 원자 방사 분광기(ICP, Plasma 40, Perkin Elmer, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다. 슬러지에 함유된 중금속 농도를 측정

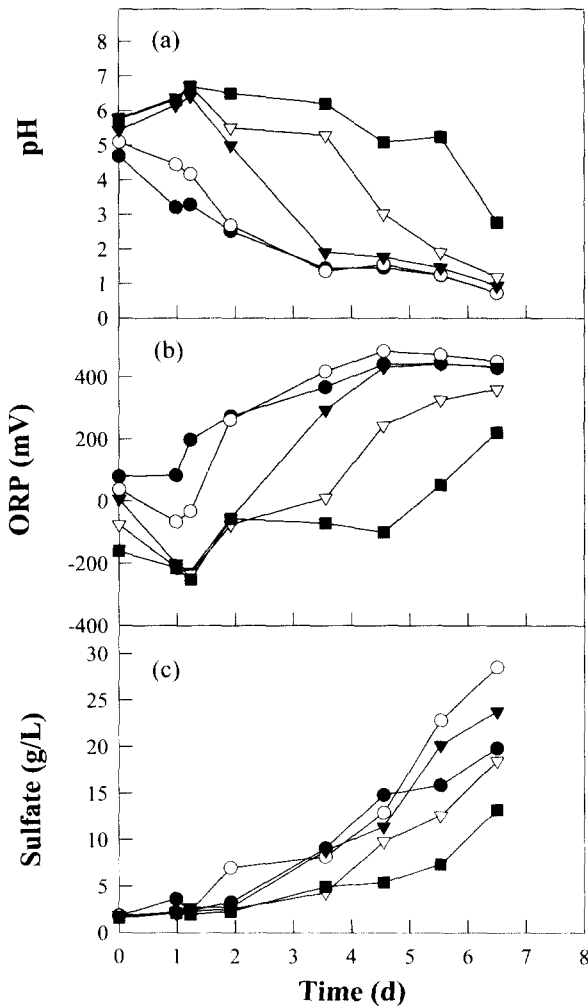


Figure 1. Time profiles of pH (a), ORP (b), and sulfate concentration (c) in non-digested sludge solutions at different sludge solids concentration. Sludge solids concentration (g/L): ●, 10; ○, 20; ▼, 30; ▽, 50; ■, 70

하기 위해 건조 후 곱게 분쇄한 슬러지 0.1 g에 염산과 질산의 혼합용액을 10 mL 넣고 microwave를 사용하여 슬러지를 완전히 용해시켜 전 처리한 후 분석하였다 (15). 배양액중의 황산염 농도는 이온크로마토그래피(Waters 510, U.S.A.; conductivity detector, Waters 432; IC-Pak™ Anion column: 4.6 mm ϕ x 50 mm L)를 이용하여 분석하였다. 슬러지중의 일반세균수는 SCD 배지를 이용하여 plate counter 방법으로 측정하였다. 고형물 농도 변화는 volatile solids 함량과 fixed solids 함량으로 세분하여 공정시험방법을 이용하여 조사하였다.

결과 및 고찰

고형물 농도별 슬러지 성상에 따른 중금속 용출 특성

비소화 슬러지와 혐기성 소화 슬러지를 대상으로 슬러지의 고형물 농도가 10, 20, 30, 50 및 70 g/L인 조건에서 *T. thiooxidans* MET를 이용한 중금속 제거특성을 조사하였다. 비소화 슬러지 용액의 pH, ORP 및 생성된 sulfate의 농도를 Figure 1에, 혐기성 슬러지의 결과를 Figure 2에 도시하였다.

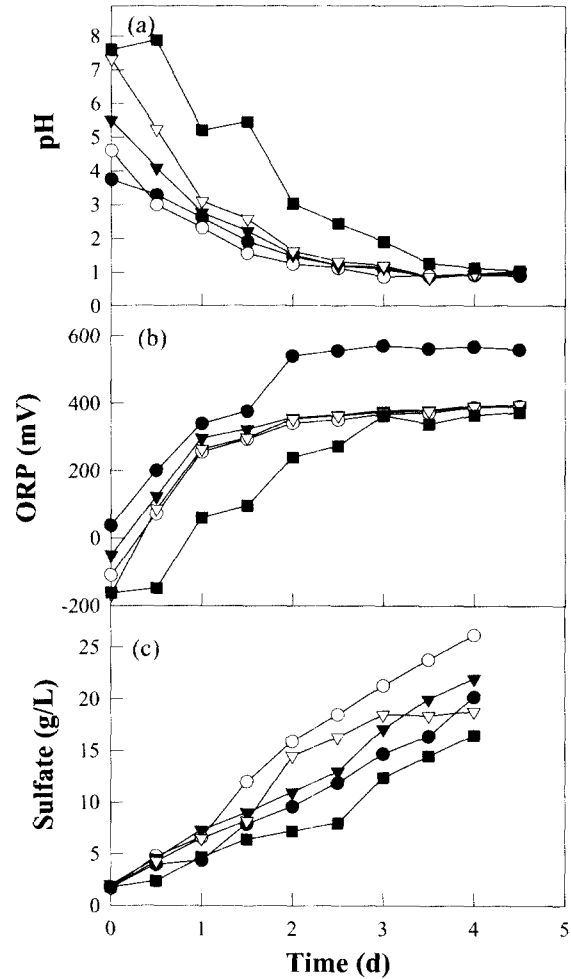


Figure 2. Time profiles of pH (a), ORP (b), and sulfate concentration (c) in anaerobically digested sludge solutions at different sludge solids concentration. Sludge solids concentration (g/L): ●, 10; ○, 20; ▼, 30; ▽, 50; ■, 70

Figure 1(a)에서 보는바와 같이 비소화 슬러지의 고형물 농도가 30 g/L 이상인 조건에서는 배양초기에는 슬러지의 pH 값이 5.5~5.8에서 6.5~6.8으로 상승하는 것이 관찰되었다. 그러나, *T. thiooxidans* MET에 의해 S⁰가 산화되어 황산염이 축적됨에 따라 슬러지 용액의 pH는 감소하였는데, 고형물 농도가 증가할수록 pH 감소가 관찰되기까지 지연기가 증가함을 알 수 있었다. 또한, 고형물의 농도가 낮을수록 6일 배양 후의 슬러지 용액의 최종 pH는 낮았는데, 10, 20, 30, 50 및 70 g/L의 고형물 농도에서는 얻은 최종 pH는 각각 0.7, 0.7, 0.9, 1.2, 2.8이었다. 배양액의 ORP는 배양시간이 증가함에 따라 상승하였고, 배양액의 최종 ORP는 슬러지 고형물 농도가 낮을수록 높게 유지되었다. 30 g/L 이하의 고형물 농도에서는 ORP가 430 mV 이상이었으나, 50 g/L 고형물 농도에서는 360 mV, 70 g/L의 고형물 농도에서는 222 mV 이었다 (Figure 1(b)). *T. thiooxidans* MET에 의한 S⁰ 산화는 슬러지 용액에서의 sulfate 농도를 측정함으로써 확인하였다 (Figure 1(c)). 20 g/L 이상의 고형물 농도에서는 슬러지 고형물의 농도가 증가할수록 황산염의 생성량은 감소하였다. 10, 20, 30, 50 및 70 g/L의 슬러지 고형물 농도에 얻어진 황산염의 최고 농

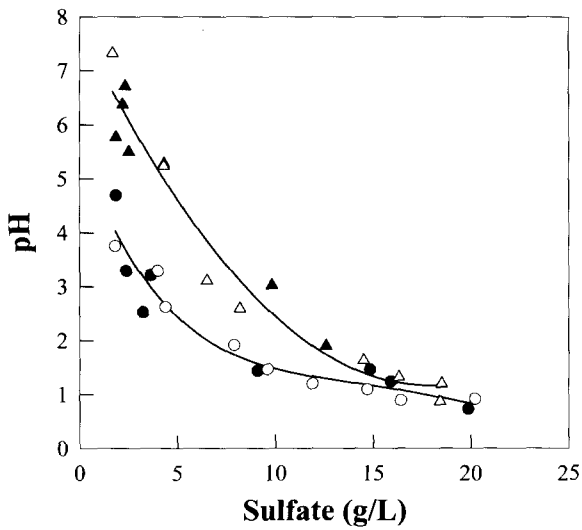


Figure 3. Relationship between pH and sulfate concentration. Closed symbol, non-digested sludge; Open symbol, anaerobically digested sludge. Sludge solid concentration (g/L): ●○, 10; ▲△, 50

도는 각각 19.8, 28.5, 23.8, 18.5 및 13.2 g/L이었다. 기질로 공급한 S⁰의 양 10 g/L을 기준으로 양론비에 의해 생산된 sulfate 양은 산화된 S⁰ 양의 3배에 해당되므로, 공급한 기질이 모두 산화될 때 약 30 g-SO₄/L가 생성된다. 따라서, 생산된 sulfate의 생산량을 기준으로 할 때 S⁰의 산화율은 44~95%이었다.

혐기성 소화 슬러지를 대상으로 중금속 용출 실험을 수행한 결과, 비소화 슬러지의 경우와 거의 유사한 경향이 관찰되었다 (Figure 2). 고형물 농도가 20 g/L 이상의 조건에서는 슬러지 용액의 초기 pH는 초기에는 약간 증가하였으나, 황산염이 축적됨에 따라 감소하였고, 4.5일 동안 처리한 후에는 고형물 농도에 상관없이 슬러지 용액의 pH는 약 1.0까지 저하되었다 (Figure 2(a)). 그런데, 다른 고형물 농도에 비해 70 g/L의 고형물 농도에서는 슬러지 용액의 pH가 가장 느린 속도로 저하되었다. 10 g/L의 낮은 고형물 농도의 경우, 슬러지 용액의 ORP는 560 mV 이상으로 매우 높게 유지되었으나, 20~70 g/L 고형물 농도의 경우, ORP는 약 370~396 mV 정도로 상승하였다 (Figure 2(b)). 비소화 슬러지와 유사하게 혐기성 소화 슬러지 시료에서도, *T. thiooxidans* MET에 의한 S⁰ 산화 결과 생성된 황산염의 농도는 고형물 농도가 20 g/L 이상에서는 고형물 농도가 증가할수록 감소하는 경향이 보였다. 10, 20, 30, 50 및 70 g/L의 슬러지 고형물 농도에 얻어진 황산염의 최고 농도는 각각 20.2, 26.2, 18.8, 18.8 및 16.5 g/L이었고, S⁰의 산화율은 각각 67, 87, 63, 63, 55%이었다.

호기성 슬러지와 혐기성 소화 슬러지의 각각의 고형물 농도에서 생성된 황산염의 농도로부터 *T. thiooxidans* MET 균주의 황산화속도를 계산하여 Table 2에 제시하였다. 슬러지 종류에 상관없이 고형물 농도가 10 g/L에서 20 g/L로 증가함에 따라 MET 균주의 황산화속도가 증가하였으나, 20 g/L 이상에서는 고형물 농도가 증가할수록 MET 균주의 황산화속도는 감소하였다. 한편, 동일 고형물 농도에서 MET균주의 황산화속도를 비교해보면 비소화 슬러지에 비해 소화슬러지의 경우가 높았다. 고형물의 농도가 10~50 g/L 영역에서 소

Table 2. Comparison of sulfur oxidation rate between non-digested and anaerobically digested sludges at different solids concentration

| Solids concentration (g/L) | Sulfur oxidation rate (g · L ⁻¹ · d ⁻¹) | |
|----------------------------|--|-------------------------------|
| | Non-digested sludge | Anaerobically digested sludge |
| 10 | 0.92 | 1.53 |
| 20 | 1.36 | 2.04 |
| 30 | 1.12 | 1.40 |
| 50 | 0.85 | 1.43 |
| 70 | 0.59 | 1.23 |

화슬러지의 황산화 속도는 비소화 슬러지 보다 약 1.5~1.7배 가량 증가하였으며, 고형물의 농도가 70 g/L 인 경우에 2배 이상 증가하였다.

T. thiooxidans MET 균주의 황산화과정에서 생성된 황산염 농도변화에 따른 슬러지용액의 pH 변화를 Figure 3에 도시하였다. 슬러지 종류에 관계없이 동일 고형물 농도에서는 슬러지 용액의 pH는 생성된 황산염 농도에 의존함을 알 수 있다. 이는 두 슬러지간의 buffering capacity 차이가 없음을 의미한다. 고형물 농도가 10 g/L인 용액의 경우, pH 2.0 이하로 저하시키는데 필요한 황산염의 농도가 약 7 g/L 인데 반하여, 고형물 농도가 50 g/L인 경우 약 12 g/L의 황산염의 생성이 필요하다. 이러한 현상은 고형물의 농도가 증가할수록 슬러지 용액의 buffering capacity가 증가하기 때문이다 (4). 완충력이 큰 슬러지일수록 pH의 감소에 필요로 하는 sulfate 양이 증가할 뿐만 아니라 중금속 용출 효율도 저해된다. 그러므로, 슬러지 고형물 농도가 증가함에 따라 단위 부피당 슬러지 용액의 완충력은 증가하여, 슬러지 용액의 pH가 낮아지는데 많은 시간이 소요되는 것으로 사료된다.

Figure 3에 도시한 바와 같이 비소화 슬러지 및 혐기성 소화 슬러지간에 buffering capacity의 차이가 없음에도 불구하고 두 슬러지 용액의 pH 저하되는 속도가 다른 이유는 각 슬러지에서의 *T. thiooxidans* MET 균주의 황산화 속도의 차이로 인한 용액중에 생성된 황산염 농도가 다르기 때문이다. Table 2에서 설명한 바와 같이 동일 고형물 농도에서 MET 균주의 황산화 속도는 비소화 슬러지 보다는 혐기성 소화 슬러지에서 높았다. *T. thiooxidans*는 탄소원으로 무기탄소를 이용하는 독립 영양세균이며, 일반적으로 독립영양세균의 활성화는 유기물의 농도가 높으면 저해를 받는 것으로 알려져 있다 (11). 혐기성 소화 슬러지의 경우, 혐기 소화를 거치는 과정에서 유기물이 많이 소화되었기 때문에 동일 고형물 농도에서 비교해보면 혐기성 소화 슬러지에 함유된 유기물의 함량이 호기성 슬러지보다 적기 때문에 혐기성 소화 슬러지에서 보다 높은 황산화활성이 얻어진 것으로 사료된다.

각각의 고형물 농도에서 비소화 슬러지와 혐기성 소화슬러지로부터 중금속 (Zn, Cu 및 Cr)이 용출되는 경향을 배양 시간에 따라 Figure 4와 Figure 5에 도시하였다. 슬러지 성장과 중금속 종류에 관계없이, Zn, Cu 및 Cr의 제거율은 고형물 농도가 증가할수록 감소하였다. 이러한 경향은 슬러지 용액의 pH가 상대적으로 완만하게 낮아지는 비소화 슬러지에서 더욱 두드러지게 보인다 (Figure 4). 또한, Bioleaching 과정에서 중금속은 Zn > Cu > Cr의 순서로 용출되었는데, 이러한

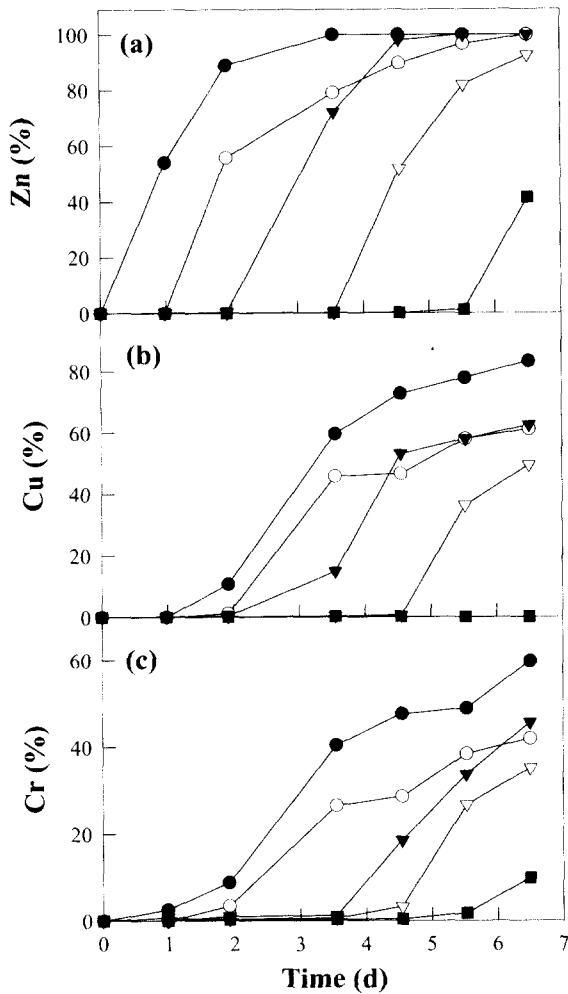


Figure 4. Time profiles of leaching efficiency of Zn (a), Cu (b), and Cr (c) in non-digested sludge solutions at different sludge solids concentration. Sludge solids concentration (g/L): ●, 10; ○, 20; ▼, 30; ▽, 50; ■, 70

원인은 각각의 pH에 대한 중금속들의 용해도의 차이 때문으로 사료된다.

비소화 슬러지의 경우 (Figure 4), 각 고형물 농도별로 Zn의 최고 제거효율을 비교해보면, 30 g/L 이하의 고형물 농도에서 99%, 50 g/L에서 92%, 70 g/L에서 42%이었다. 70 g/L의 높은 고형물 농도에서는 슬러지 용액의 pH가 2.8까지만 감소하였기 때문에 Zn의 제거효율은 42%에 불과하였다. Cu의 경우, 10 g/L의 고형물 농도에서의 Cu의 최고 제거효율은 83%, 20과 30 g/L 고형물 농도에서 62%, 50g/L 고형물 농도에서 50%의 Cu 제거효율을 얻을 수 있었다. Cr의 제거효율은 슬러지 고형물 농도에 반비례하는 경향이 뚜렷이 관찰되었는데, 10, 20, 30, 50 및 70 g/L의 고형물 농도에서 Cr 제거 효율의 최대값은 각각 59%, 42%, 47%, 35% 및 10%이었다. 이와같이, 고형물의 농도가 증가할수록 각 중금속들의 제거효율이 낮은 것은 슬러지농도가 증가할수록 슬러지 용액의 buffering capacity가 크기 때문에 낮은 슬러지 농도와 비교하여 슬러지 농도액의 pH가 덜 감소하였기 때문이다.

혐기성 소화 슬러지의 경우(Figure 5), 고형물 농도가 증가

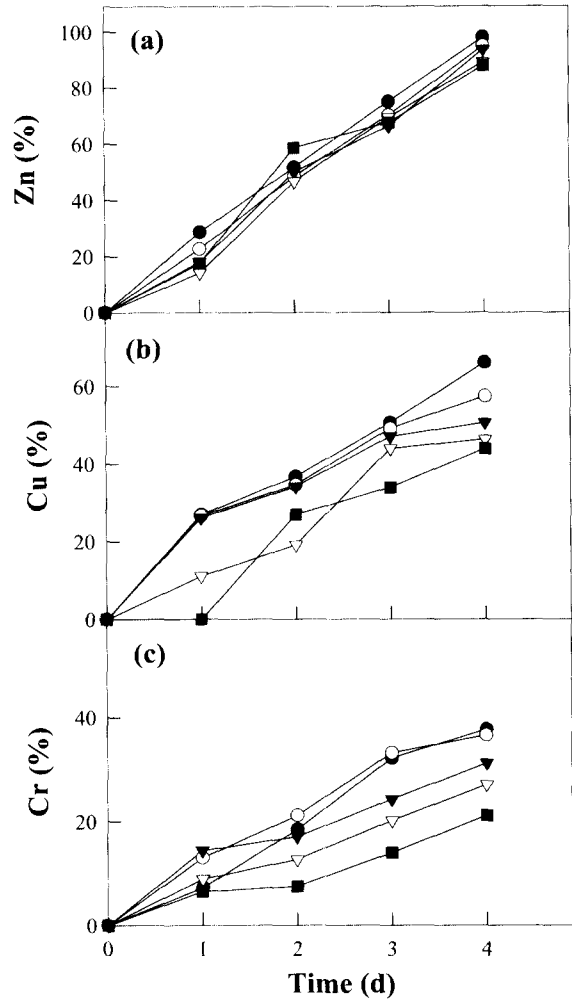


Figure 5. Time profiles of leaching efficiency of Zn (a), Cu (b), and Cr (c) in anaerobically digested sludge solutions at different sludge solids concentration. Sludge solids concentration (g/L): ●, 10; ○, 20; ▼, 30; ▽, 50; ■, 70

할수록 Zn의 제거효율은 약간 감소하기는 하였지만, 70 g/L의 높은 고형물 농도에서 88%의 높은 Zn 제거효율이 얻어졌다. 10, 20, 30, 50 및 70 g/L의 고형물 농도에서 Cu 최대 제거 효율은 각각 66%, 57%, 51%, 46% 및 44%이었다. 또한, Cr의 최대 제거 효율은 10과 20 g/L의 고형물 농도에서 38%, 30 g/L 고형물 농도에서 31%, 50 g/L 고형물 농도에서 27%, 70 g/L 고형물 농도에서 21%이었다.

황산화 세균을 이용한 슬러지 중의 중금속의 용출은 슬러지 중의 중금속 황화합물을 황산화세균에 의해 직접 산화하여 가용성 중금속 황산염의 형태로 용출하거나 슬러지 중에 첨가해주는 S⁰를 황산화세균이 산화하여 황산이온을 생산하여 배양액의 pH를 낮추어 불용성 중금속 화합물을 용출하는 것이다 (4,9,12). 따라서, 슬러지 중의 중금속 용출은 배양액의 pH와 밀접한 관련이 있으므로, 슬러지로부터 중금속 용출 효율과 pH와의 관계를 Figure 6과 7에 도시하였다. 슬러지 종류와 농도에 관계없이 슬러지로부터의 중금속 용출은 pH에 의존함을 확인되었으며, pH가 낮아질수록 중금속의 용출율은 증가하였다. 비소화 슬러지의 경우 (Figure 6), Zn는 pH

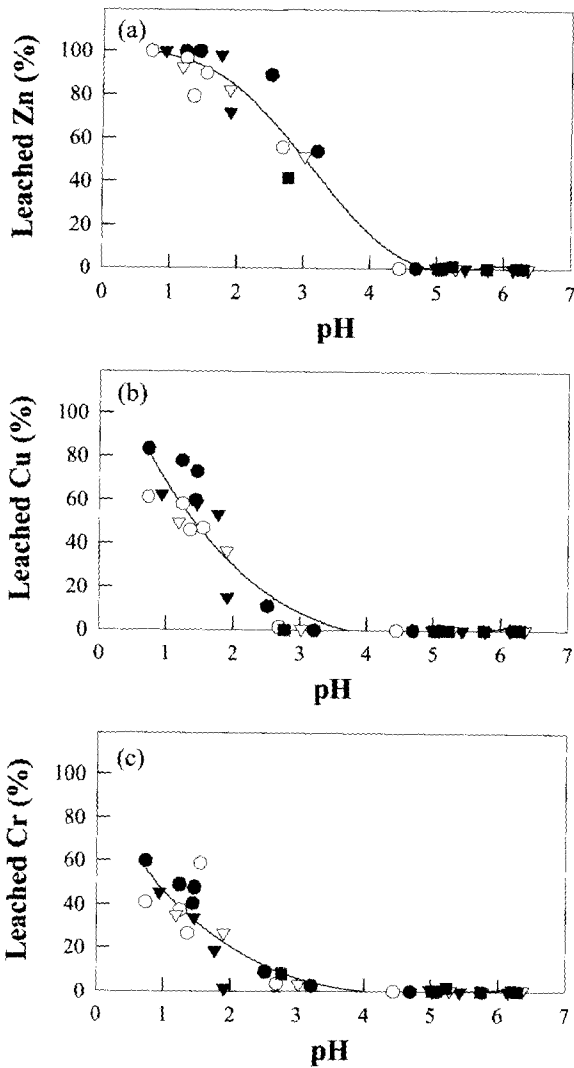


Figure 6. Heavy metal leached at various pH values in non-digested sludge solutions. (a) Zn, (b) Cu, and (c) Cr. Sludge solids concentration (g/L): ●, 10; ○, 20; ▼, 30; ▽, 50; ■, 70

4.5 이하에서부터 용출이 가능하였으며 대부분의 Zn가 pH 2.0~4.0 사이에서 용출되었고, pH 2.0 아래에서 약 80%가 용출 되었다. Cu와 Cr의 경우 Zn 보다는 낮은 약 pH 3.0 에서부터 용출이 일어났으며, pH 1.0 부근에서 Cu는 약 60~80%, Cr은 40~60%의 제거가 가능하였다. 혐기성 소화 슬러지의 경우 (Figure 7), Zn는 pH 4.0 이하에서부터 용출 가능하였으며 대부분의 Zn가 pH 1.0~4.0 사이에서 용출 되었고, pH 1.0 아래에서 약 80%가 용출 되었다. Cu와 Cr의 경우는 pH 3.0에서부터 용출이 일어났으며, pH 1.0 부근에서 Cu는 약 40~60%, Cr은 20~40%의 제거가 가능하였다. 기존의 연구에 의하면, Zn의 경우 pH 4 이하에서부터 급격하게 용출 되고, Cd와 Ni는 pH 4.0 이하에서 용출되기 시작하여 pH 감소함에 따라 용출량이 증가하며, Cu는 pH 3이하에서 용출 되며 Cr, Pb는 pH 2.0 이하에서 용출 되는 것으로 보고되고 있다 (4,16) 본 연구에서는 슬러지의 성상에 관계없이 높은 중금속 용출 효율을 얻기 위해서는 슬러지의 pH를 2 이하로 낮추어야 함을 알 수 있었다.

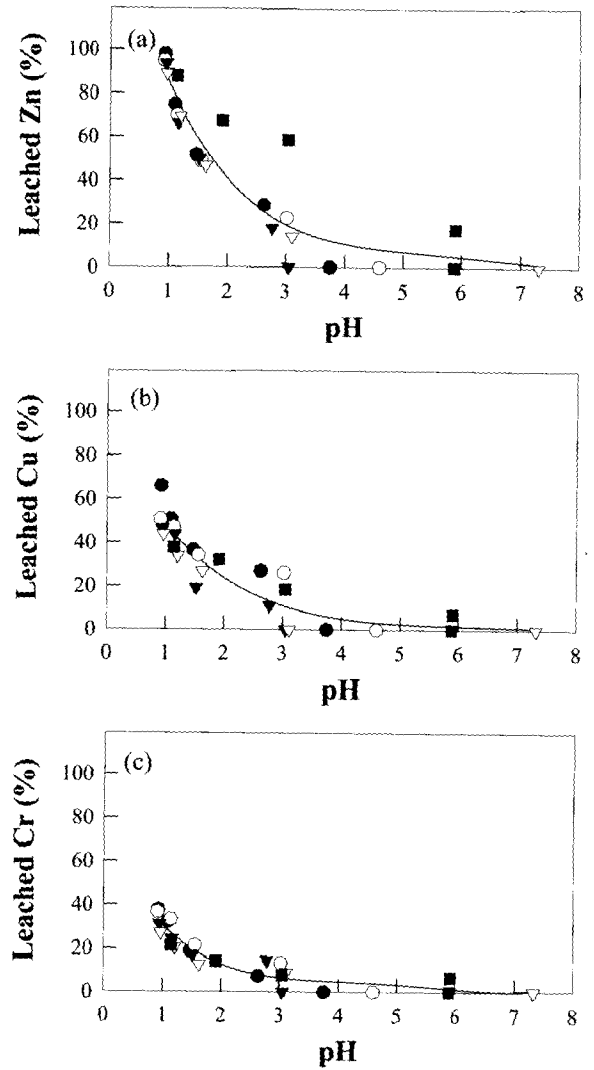


Figure 7. Heavy metal leached at various pH values in anaerobically digested sludge solutions. (a) Zn, (b) Cu, and (c) Cr. Sludge solids concentration (g/L): ●, 10; ○, 20; ▼, 30; ▽, 50; ■, 70

비소화 슬러지와 혐기성 소화 슬러지의 단위 질량당 pH 변화에 따른 중금속의 용출량 관계를 Figure 8에 도시하였다. Bioleaching 과정에서 용출된 중금속의 양은 pH가 감소에 비례하여 증가하였다. 비소화 슬러지의 경우, pH 감소에 따른 중금속 용출량(기울기)은 Zn 930 mg/kg, Cu 874 mg/kg, Cr 567 mg/kg 순 이었다. 또한, 혐기성 소화 슬러지의 경우, pH 감소에 따른 중금속 용출량은 Zn 1335 mg/kg, Cu 1097 mg/kg, Cr 661 mg/kg 순으로, 비소화 슬러지와 동일한 경향을 보였다. 그런데, 혐기성 소화 슬러지와 비소화 슬러지와 중금속 성상과 농도가 비슷함에도 불구하고 (Table 1), 동일 pH에서 혐기성 소화슬러지의 중금속 제거효율이 비소화 슬러지 보다 낮았다. 이러한 현상은 소화슬러지와 비소화 슬러지에 함유되어 있는 금속화합물의 형태 차이 때문으로 사료된다. 일반적으로 호기 상태 (비소화 슬러지)에서 생성 또는 존재하는 불용성의 중금속 화합물의 주요 형태는 CuO, CuO₂, Cu(OH)₂, ZnO, Zn(OH)₂, CrO, Cr(OH)₂이고, 혐기성 조건(혐기 소화 슬러지)에서 불용성의 중금속 화합물의 주요 형태는 CuS, ZnS

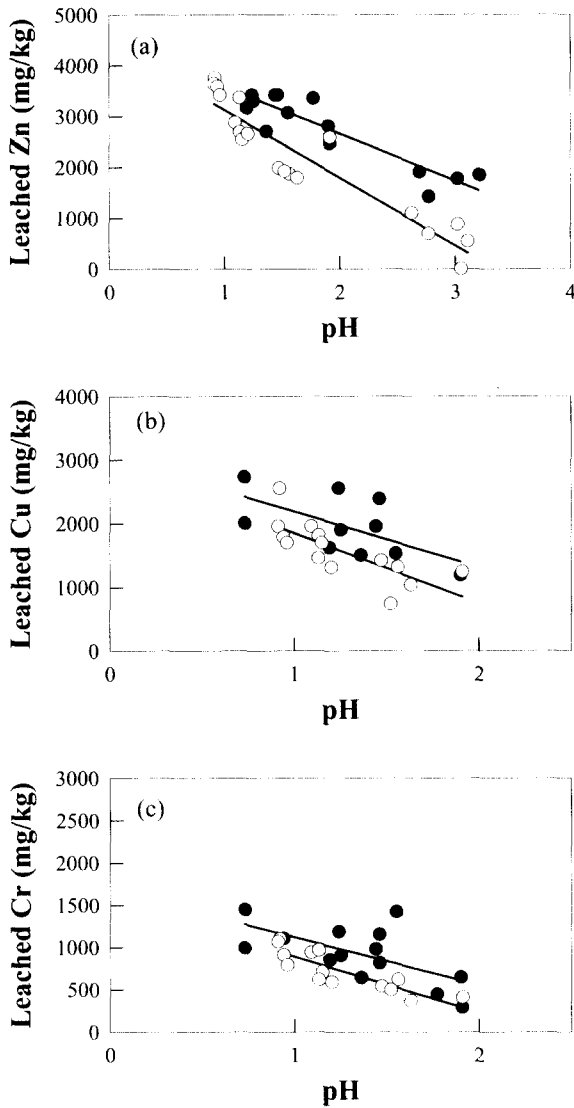


Figure 8. Comparison of the leaching patterns of heavy metals according to decreasing pH values of sludge solutions between non-digested sludge (●) and anaerobically digested sludge (○). (a) Zn, (b) Cu, and (c) Cr.

및 CrS의 황화물로 존재한다. 수산화 금속과 산화금속은 황화계 금속 화합물보다 상대적으로 용출이 용이하기 때문에, 동일 pH 조건에서 용출된 중금속의 양이 비소화 슬러지가 혐기성 소화 슬러지 보다 많은 것으로 사료된다.

S⁰ 농도별 슬러지 성상에 따른 중금속 용출 특성

*T. thiooxidans*를 이용하여 슬러지로부터 중금속을 용출시켜 제거함에 있어 중금속 용출 효율에 영향을 미치는 주요 인자 중의 하나가 황산화 세균의 기질로 첨가하는 S⁰의 농도이다. 즉, S⁰의 첨가량이 부족한 경우에는 생성되는 황산염의 농도가 낮기 때문에 중금속 용출 효율이 저하되고, 반대로 과량으로 S⁰를 첨가하게 되면 슬러지에 잔존하는 S⁰의 양이 증가하고 비용이 많이 소요되게 되는 문제가 발생하게 된다. 따라서, 슬러지 용액의 pH를 적정 수준까지 낮추는데 필요로 하는 적절한 양의 S⁰를 첨가가 필요하다.

Table 3. Comparison of sulfur oxidation rate between non-digested and anaerobically digested sludges at different sulfur concentration (Sludge solids concentration and treatment time were 40 g/L and 5 days, respectively.)

| Sulfur concentration (g/L) | Sulfur oxidation rate (g · L ⁻¹ · d ⁻¹) | |
|----------------------------|--|-------------------------------|
| | Non-digested sludge | Anaerobically digested sludge |
| 2 | 0.42 | 0.50 |
| 4 | 0.48 | 0.60 |
| 6 | 0.65 | 0.65 |
| 8 | 0.67 | 1.28 |
| 10 | 0.88 | 1.23 |

Table 4. Heavy metal removal efficiency at different sulfur concentration (Sludge solids concentration and treatment time were 40 g/L and 5 days, respectively.)

| Heavy metal | Sulfur concentration (g/L) | Heavy metal removal efficiency (%) | |
|-------------|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| | | Non-digested sludge | Anaerobically digested sludge |
| Zn | 2 | 98.8 | 45.8 |
| | 4 | 99.9 | 82.9 |
| | 6 | 93.2 | 88.2 |
| | 8 | 99.9 | 85.3 |
| | 10 | 98.0 | 90.5 |
| Cu | 2 | 48.6 | 35.1 |
| | 4 | 57.0 | 41.6 |
| | 6 | 55.5 | 44.7 |
| | 8 | 58.0 | 47.3 |
| | 10 | 61.8 | 52.7 |
| Cr | 2 | 32.4 | 17.5 |
| | 4 | 41.9 | 18.2 |
| | 6 | 43.6 | 19.2 |
| | 8 | 42.9 | 20.5 |
| | 10 | 47.8 | 21.2 |

슬러지 고형물 농도 40 g/L, 처리시간을 5일로 설정한 조건에서, S⁰의 첨가농도가 *T. thiooxidans* MET 균주의 황산화 활성과 중금속 제거 효율에 미치는 영향을 조사하여 Table 3 과 Table 4에 제시하였다. 슬러지 성상에 관계없이 기질로 첨가되는 S⁰의 농도가 증가할수록 MET 균주의 황산화활성이 증가함을 알 수 있었다 (Table 3). 두 슬러지 모두, S⁰의 농도가 10 g/L인 조건에서의 황산화속도는 2 g/L S⁰ 농도서 얻은 황산화속도보다 2배 이상 높았다. 또한, 고형물 농도 실험 결과와 유사하게, 동일한 S⁰ 농도에서 MET 균주의 황산화 활성은 비소화 슬러지보다 혐기성 소화 슬러지에서 높았는데, 유기물의 농도의 영향으로 사료된다 (11). Table 4에서 볼 수 있듯이, 중금속의 용출 효율은 S⁰의 농도가 증가할수록 증가하는 경향이 관찰되었으나, 4 g/L 이상의 S⁰를 첨가하여도 중금속의 용출 효율은 그다지 크게 증가하지 않았다. Zn의 용출 효율은 비소화 슬러지에서는 S⁰ 농도에 상관없이 98% 이상이었으나, 혐기성 소화 슬러지에서는 S⁰ 농도가 2 g/L에서 4 g/L로 증가하면 Zn의 용출 효율도 25.3%에서 44.3%로

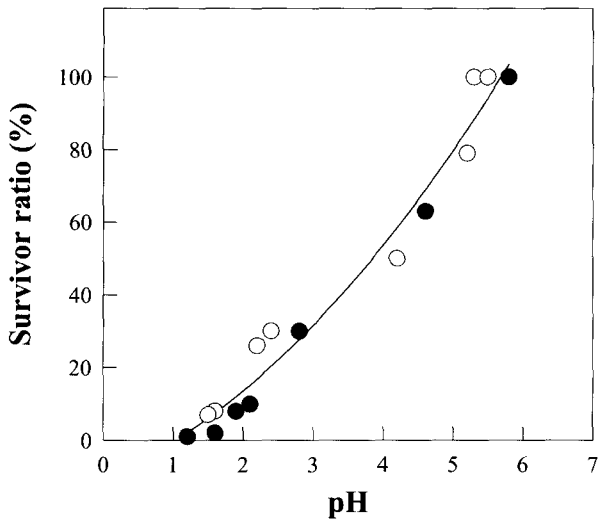


Figure 9. Survivor ratio of heterotrophic bacteria at various pH values during heavy metal leaching from non-digested sludge (●) and anaerobically digested sludge (○).

약 2배 증가하였다. 또한, Cu와 Cr의 경우, 슬러지 성상에 상관없이 S^o 농도가 2 g/L에서 4 g/L로 증가하면 중금속 용출 효율이 1.1~1.4배 정도 증가하였다. 비소화 슬러지와 혐기성 소화 슬러지 모두 고형물 농도가 40 g/L이고, S^o 농도가 4 g/L 이상에서는 거의 유사한 중금속 용출 효율이 얻어지므로, 최적 S^o/슬러지 고형물의 비율은 0.1임을 알 수 있었다.

중금속 용출 과정 중 일반세균 생존율 및 고형물 농도의 변화

황산화세균 *T. thiooxidans* MET를 이용한 중금속 용출 공정에 있어서, 기질로 첨가하는 S^o의 산화산물인 황산염이 배지에 축적되기 때문에 슬러지 용액의 pH가 저하되어 산성으로 된다. 이렇게 슬러지 용액이 산성화됨에 따라 슬러지 속에 함유된 병원세균의 사멸이 일어나 살균 효과를 기대할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 생물학적 중금속 제거 공정 중의 일반 세균수의 생존율을 조사하여, 슬러지 용액의 pH와 일반세균의 생존율과의 관계를 Figure 9에 도시하였다. 비소화 슬러지 및 혐기성 소화 슬러지 모두 슬러지 용액의 pH가 저하됨에 따라 일반세균의 생존율이 급격하게 감소하는 동일한 패턴을 보였다. 슬러지 용액의 pH가 초기 5.5~6.0에서 pH 4로 저하되면 일반세균의 생존율은 50% 정도로 감소하였고, pH 3에서 30%, pH 2에서 10%, pH 1에서 1% 전후의 생존율을 보였다. 따라서, *T. thiooxidans* MET 균주를 이용한 슬러지로부터 중금속 용출 공정은 우수한 살균 효과도 있음을 알 수 있었다.

비소화 슬러지와 혐기성 소화 슬러지를 *T. thiooxidans* MET를 이용하여 중금속 용출 처리 전후의 슬러지의 고형물 농도의 변화를 Figure 10에 도시하였다. 비소화 슬러지의 경우, volatile solids 함량은 중금속 용출 처리 후에 17% 감소하였고, fixed solids 함량은 33% 감소하였다. 또한, 혐기성 소화 슬러지의 경우도, 중금속 용출 공정에 의해 volatile solids 함량은 20%, fixed solids 함량은 33% 감소하였다. 즉, 중금속 용출 공정에 의해 슬러지 total solids 함량은 약 20%

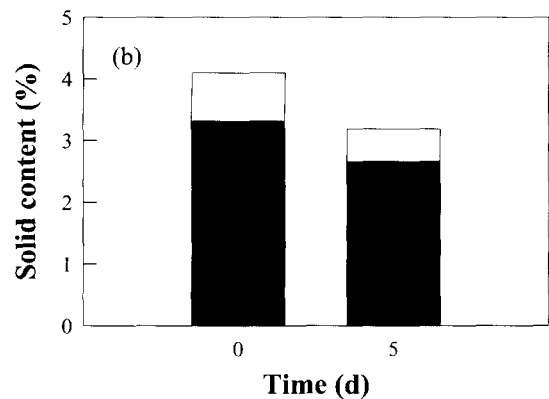
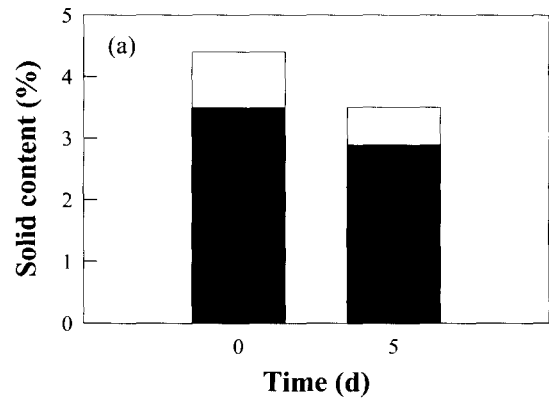


Figure 10. Comparison of solids content in the sludge solutions before and after heavy metal leaching for 5 days. (a) non-digested sludge, and (b) anaerobically digested sludge. ■, Volatile solid content; □, fixed solid content.

감소되었으므로, 중금속 용출 공정은 슬러지의 감량 효과가 있음을 알 수 있었다.

요약

본 연구에서는 *T. thiooxidans* MET 균주를 이용하여 비소화 슬러지와 혐기성 소화슬러지로부터 중금속을 용출하여 제거하는데 영향을 미치는 슬러지 성상의 영향을 조사하였다. 슬러지 종류와 농도에 관계없이 슬러지로부터의 중금속 용출은 슬러지 용액의 pH에 의존하였다. 슬러지 용액의 pH가 3.0 이하일 때 효율적인 중금속 용출 효율을 얻을 수 있었으며, Zn > Cu > Cr의 순서로 용출이 진행되었다. 비소화 슬러지 및 혐기성 소화 슬러지간에 buffering capacity의 차이는 없었으나, 동일 고형물 농도에서 혐기성 소화 슬러지에서 *T. thiooxidans* MET의 황산화속도가 높기 때문에, 혐기성 소화 슬러지 용액의 pH 감소 속도가 비소화 슬러지보다 빨랐다. 그러나, pH 변화에 따른 슬러지 단위 질량당 중금속 용출량을 비교한 결과, 동일 pH 조건에서 혐기성 소화슬러지의 중금속 용출량은 비소화 슬러지에서의 중금속 용출량 보다 낮았다. 이는 혐기성 소화 슬러지와 비소화 슬러지에 함유되어 있는 불용성 금속화합물의 차이 때문으로 사료되었다. 슬러지 성상에 관계없이, 슬러지 고형물 농도가 증가할수록 (10~

70 g/L) 중금속 용출 효율은 감소하였고, 최적 S⁰/슬러지 고형물의 비율은 0.1이었다. 또한, *T. thiooxidans* MET 균주를 이용한 슬러지로부터 중금속 용출 공정은 90% 이상의 살균 효과와 20% 정도의 슬러지 감량 효과가 있었다.

감 사

본 연구는 과학기술부 여자대학 연구기반 조성사업 연구비와 국가지정연구실 연구비에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Ministry of Environment (2000), Environmental white paper, 534-535.
2. Blais, J. F., Tyagi, R. D., and Auclair, J. C. (1993), Metals removal from sewage sludge by indigenous iron-oxidizing bacteria, *J. Environ. Sci. Health*, **A23**, 443~467.
3. Tyagi, R. C., Couillard, C., and Tran, F. T. (1991), Comparative Study of Bacterial Leaching of Metals from Sewage Sludge in Continuous Stirred Tank and Air-lift Reactors, *Proc. Biochem.*, **26**, 47-54.
4. Sreekrishnan, T. R., Tyagi, R.D., Blais, J. F., and Campbell, P. G. C. (1993), Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge-I. effects of process parameters, *Wat. Res.*, **27**, 1641-1651.
5. Tyagi, R. D., Blais, J. F., Auclair J., and Meunier, N. (1993), Bacterial leaching of toxic metals from municipal sludge : Influence of sludge characteristics, *Wat. Environ. Res.*, **65**, 196-203.
6. Oliver, G. G. and Carey, J. H. (1976), Acid Solubilization of Sewage Sludge and Ash Constituents for Possible Recovery, *Water Res.*, **10**, 1077-1081.
7. Wozniak, D. J. and Huang, J. Y. C. (1982), Variables Affecting Metal removal from Sludge, *Res. J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **54**, 1574-1580.
8. Lo, K. S. L. and Chen, Y. H. (1990), Extracting Heavy Metals from Municipal and Industrial Sludges, *Sci. Total Environ.*, **90**, 99-116.
9. Tyagi, R. D., Tran, F. T., and Couillard, D. (1998), Bacterial leaching of metals from digested sludge (Bioreactor comparison), Proc. 2nd IAWPRC Asian Conf. on Water Pollution Control. Bangkok, Thailand, 231.
10. Sreekrishnan, T. R. and Tyagi, R. D. (1996), A Comparative Study of the Cost of Leaching Out Heavy Metal from Sewage Sludges, *Proc. Biochem.*, **31**, 31-41.
11. Ryu, H. W., Kim, Y. J., Cho, K. S., Kang, K. S., and Choi, H. M. (1998), Effect of sludge concentration on removal of heavy metals from digested sludge by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.*, **13**, 279-283.
12. Cho, K. S., Moon, H. S., and Lee, I. S. (1999), Characterization of heavy metals bioleaching from fly ash by a sulfur-oxidizing bacterium, *Thiobacillus thiooxidans*: Effect of solid concentrations, *Kor. J. Environ. Biol.*, **17**, 183-190.
13. Wong, L and Henry, J. G. (1983), Bacterial leaching heavy metals from anaerobically digested sludge, *Water Pollut. J. Res. Canada*, **18**, 151-162.
14. Couillard, D. and Mercier, G. (1993), Removal of metals and fate of N and P in the bacterial leaching of aerobically digested sewage sludge, *Wat. Res.*, **17**, 1227~1235.
15. Cho, K. S., Ryu, H. W., and Chang, Y. K. (1996), Chemical Characteristics and Microbial Activity of Streams Contaminated by the Abandoned Coal Mine Drainage, *Kor. J. Ecol.*, **19**, 365-373.
16. Tyagi, R. D., Couillard, D., and Tran, F. (1988), Heavy Metals Removal from Anaerobically Digested Sludge by Chemical and Microbial Methods, *Environ. Pollut.*, **50**, 295-316.