

골탄(bone char)의 중금속 제거 특성에 관한 연구

A Study on Heavy Metal Removal Characteristics Using Bone Char

김재영¹ · 김환기^{2,*}

Jae-Young Kim¹ · Hwan-Gi Kim^{2,*}

1 전남 도립 남도대학

2 전북대학교 토목공학과

(2007년 3월 2일 논문 접수; 2007년 3월 23일 최종 수정논문 채택)

Abstract

The adsorption capacity of bone char for lead, cadmium and zinc was studied in both single and binary multiple component systems. Equilibrium experimental studies have been performed to determine the sorption capacity of bone char for each metal ion. These have been analysed using single and multi-component equilibrium models. The results show that the sorption of metal ions for multi-component systems can be predicted reasonably well from the IAS theory with the Langmuir equation, the Freundlich and the Slip equation for metal ions.

Key words: bone char, IAS theory, Slip equation

주제어: 골탄, IAS 이론, Slip식

1. 서론

산업폐수는 비단 유기물뿐만 아니라 통상 처리하기 어려운 각종 중금속 성분이 다량 함유되어 있어 그 영향의 범위가 넓으며 공단이 위치한 유역뿐 아니라 배출수계를 중심으로 다양한 경로를 통하여 수질오염을 유발시킨다. 특히, 최근 수자원의 부족이 심화되고 있는 여건에서 이와 같은 중금속을 함유한 산업폐수 및 폐기물의 배출은 수질오염 뿐만 아니라 수자원의 가치하락과 부존량의 축소를 유발하여 국가 경제에 직접 영향을 미친다. 이러한 배경에서 날로 악화

되고 있는 상수원 수질개선의 필요성이 제기되어 국내의 많은 상수도시설에 선진국에서는 이미 일반화되어 있는 고도정수처리시설의 도입이 적극 추진되고 있다.

본 연구에서 자원화하고자 하는 대상 칼슘계 폐기물은 그 성분이 산업 및 수처리분야에 널리 활용되고 있는 칼슘성분을 다량 함유한 육류가공 및 음식업에서 배출되는 폐기물인 동물의 경조직(뼈)이다. 가축의 경조직은 배출량이 많음에도 불구하고 재활용되지 못하는 실정이며 인회석 성분을 갖는 가축의 경조직은 토양중의 중금속을 회수하는 성질을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이러한 폐기물을 자원화하면 폐기

*Corresponding author Tel: +82-63-270-2426, FAX: +82-63-275-2515, E-mail: peter0114@hanmail.net (Kim, H.G.)

물의 처분비용이 절약되고 환경친화적인 물질이기 때문에 수처리제로서 일부 대체효과가 있을 것으로 예상된다.

본차(bone char)를 이용한 활용기술은 정수처리와 폐수처리로 구별할 수 있다. 정수처리공정에서는 알카리제와 pH 조정용 이외에 송 배수관의 부식방지에 활용될 수 있다. 또한 이온교환 능력이 커서 유해 중금속 제거와 원수나 처리수에 포함된 유기물질이나 소독부산물을 흡착처리할 수 있다. 폐수처리 분야에서는 생물학적 처리공정에서 자연친화력이 강한 세라믹 담체로 활용될 수 있고 산업폐수 중의 중금속을 흡착처리할 수 있다. 기타 가정용 정수기의 필터를 대체하고 중수도에서 최종유해물질의 흡착처리에 이용될 수 있다. 일례로 어촌폐기물의 주요물질인 조개 껍질과 가축 폐배의 자원화는 현실적으로 당면한 과제이다. 버려진 조개껍질이나 폐가축배는 음식물쓰레기의 상당부분을 차지하므로 이들을 담체로 이용하는 것은 천연자원의 절약과 폐기물발생량의 감소 효과를 기대할 수 있으며 자원화된 폐기물을 이용해 오염물질을 정화시키면 천연자원을 두 배 활용하고 그 만큼 환경오염을 감소시킬 수 있다.

본 연구에서는 이온크로마토그래피를 이용해 폐액 중에 존재하는 미량의 납과 카드뮴 이온의 농도를 정밀하게 측정하였고 가축의 폐배를 수처리 분야 중 중금속처리에 적용 가능성을 분석 검토하기 위해 납, 카드뮴 및 아연 등의 중금속에 대한 흡착능력실험과 흡착이론식을 적용해 정량적 연구를 수행하였다.

2. 연구방법

2.1. 중금속 시료와 골탄의 제조

2.1.1. 카드뮴, 구리 및 아연 시료준비

폐수는 보통 황산이온을 포함하고 있기 때문에 본 연구에서는 시약급 황산카드뮴, 황산구리 및 황산아연 수화물을 사용하였고 각각의 시료는 실험중 묽은 황산용액을 이용해 pH=5.0으로 유지되도록 조정하였다. 흡착물질은 카드뮴, 구리 및 아연의 3종으로 각 이온의 단일성분에 대한 흡착실험의 경우 각 성분의 농도가 3~5mol/m³, 다성분 흡착평형 실험에서는 각 성분의 총농도의 합이 2mol/m³이 되도록 준비하여 흡착질로 사용하였다.

2.1.2. 폐배의 채취 및 골탄의 제조

사용된 골탄은 외식산업폐기물로 뼈 찌꺼기는 나무젓가락이나 플라스틱을 포함하고 있기 때문에 이것들을 분리하고 물로 세척하였다. 이외에 시료용으로 배출원으로 수산가공이나 정육산업폐기물 또는 식품가공업의 부산물 등을 사용할 수 있다. 증류수로 최종 세척 후 건조기에서 105°C에서 무게감량이 없을 때까지 수분을 제거하였다. 건조기에서 나온 시료는 데시케이터에서 방랭한 후 소성분말을 제조하기 위해 전기로에서 550~600°C 상태로 3시간 소결시켰다. 소성과정에서 뼈속에 포함된 단백질 성분등 가연성 유기물질이 제거되고 미세기공이 발달된 다공성 물질로 개질되었다. 소성 후 17~25mesh 크기로 선별된 시료를 사용하였다.

2.1.3. 실험방법

단일성분의 다성분 흡착평형실험은 20°C에서 항온시킨 수조내에서 진행되었다. 흡착제인 골탄을 50ml 튜브에 충전시키고 중금속 용액을 주입시켜 3시간의 접촉시간을 주었으며 이 때 3시간은 고체 흡착제와 용액상의 흡착질이 평형을 이루는 데 걸리는 시간이다. 평형실험을 통해 오차범위내에서 이온의 농도가 일정하게 되는 시간을 측정하여 결정하였다. 이 후 튜브를 통해 유출된 용액의 농도를 IC(Ion Chromatograph)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조한 골탄의 물리적 특성

소뼈를 550~600°C에서 3시간 소성한 가축경골의 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. X선 회절 분석의 결과는 수산아파타이트(hydroxyapatite; HAp, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)의 결정구조와 일치하고 있다. Doi 등에 의하면 합성한 칼슘아파타이트는 약 31.8° 2θ와 32.0° 2θ에서 211과 112의 상대세기를 특징적으로 나타내고 있다. 이와 비교해 본 연구에서 제조한 골탄은 동일한 2θ값에서 약 210 및 125 정도임을 확인할 수 있고 이로부터 제조한 흡착제 골탄의 결정구조 및 조직이 수산아파타이트와 매우 유사함을 확인하였다. Hwang의 연구에서 소성처리가 안된 가축뼈의 X선

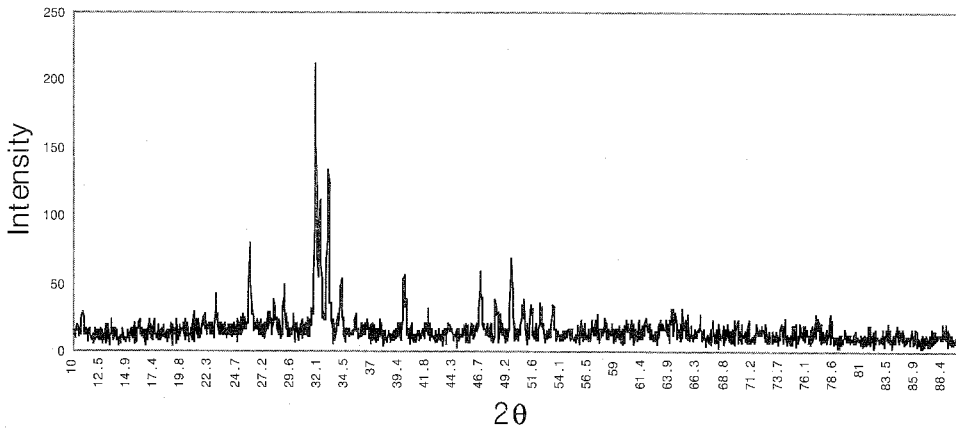


Fig. 1. XRD analysis of synthesized bone char.

분석내용을 몇가지 생물에 대하여 소개하고 있다.

한편 얻어진 골탄입자의 미세 기공도를 측정하기 위해 BET 흡착장치(Micromeritics ASAP 2000)를 사용하여 기공의 크기분포를 측정하였다. 이를 Fig. 2에 나타냈고 질소흡착등온선으로부터 얻은 평균 세공경은 40.38Å이고 표면적은 35m²/g이며 미세 기공의 전체 용적은 2.73×10⁻²cc/g으로 얻어졌다.

3.2. 카드뮴과 납 및 아연의 흡착평형

물질의 평형실험으로부터 구한 실험데이터는 알려진 여러 평형모델식에 대입하여 해당 계를 잘 표현하는 모델식을 선정하는 과정이 필요하다. 지금까지 알려진 모델식은 여러 종류가 있는데 그 중 다양한 흡착공정에서 많이 적용되는 식으로 Langmuir식과 Slips식을 들 수 있다.

Langmuir 식은

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad \text{and} \quad q_m = \frac{K_L}{a_L} \quad (1)$$

로 표현된다. 여기서 q_e (mmol/g)는 흡착제 단위질량당 금속이온의 흡착량이고 C_e (mmol/dm³)는 액상에 녹아있는 금속이온의 평형농도이며 K_L 과 a_L 은 매개변수이다. Slips 식은

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^m}{1 + a_{LF} C_e^m} \quad (2)$$

로 표현된다. 여기서 n 과 K_{LF} 및 a_{LF} 도 역시 매개변수이다. Langmuir 등온흡착선은 고체 표면에 흡착질이

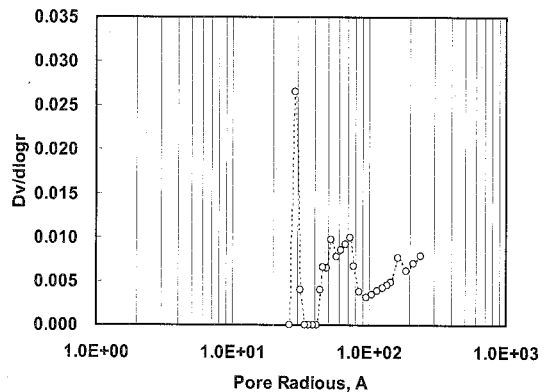


Fig. 2. Pore size distribution of bone char by BET analysis.

단층을 이루고 균일한 상태의 표면흡착이라는 가정하에 유도된 식이고 흡착연구에 가장 많이 연구되고 있는 식으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 사용된 골탄은 Fig. 2에서 확인된 바와 같이 탄소와 아파타이트가 불균일하게 분포되어 있는 미세 표면 구조를 갖고 있기 때문에 단순히 Langmuir 식을 적용하기에는 무리가 있다고 할 수 있다. 따라서 이 식을 기준으로 하고 보다 이러한 구조를 잘 설명할 수 있는 Slips식을 적용하여 골탄 표면의 불균일성을 고려하였다. 알려진 바와 같이 Slips식에서 불균일성에 대한 인자는 매개변수 n 이다.

본 연구에서는 실험에서 얻어진 흡착평형 데이터로부터 최적의 흡착 등온선을 결정하기 위해 3개의 등온선 즉 langmuir식, Freundlich식 이외에 Slip식을 사용하였다.

최소자승법을 이용해 납, 카드뮴 및 아연에 대한

Table 1. Adsorption parameters from equilibrium experiment

매개변수		Pb	Cd	Zn
Langmuir	q_m	0.3890	0.2322	0.1339
	b	42.5100	28.6900	34.0200
Freundlich	k	0.3620	0.2210	0.1307
	n	5.5950	7.1930	7.1300
Sips	q_m	0.7503	0.2686	0.2581
	b	0.9518	4.9550	1.0330
	n	3.5010	1.9940	4.0570

각 식의 매개변수를 Table 1에 정리하였고 단일성분의 흡착평형 데이터를 이용하여 흡착등온식을 결정하였다. 한편 납과 아연의 2성분 흡착량을 IAST이론으로 계산한 결과를 실험치와 비교한 내용을 Table 2에 정리하였고 카드뮴, 아연 및 납 3성분의 흡착평형에 대한 결과를 Table 3에 나타내었다. 이로부터 다성분계로 확장하여도 다시말해 여러 금속이온이 녹아 있는 계에도 현상을 잘 근사하고 설명하는 것으로 결론지을 수 있다. 흡착등온식은 2개의 파라미터를 갖는 Langmuir식과 Freundlich식 및 3개의 파라미터를 갖는 Sips식을 사용하였다. 흡착등온식의 파라미터는 실험 데이터를 이용하여 최소자승법으로 구하였고 각 파라미터들로부터 얻어진 금속이온에 대한 흡착등온선을 구하여 실험값과 비교하였다. 세가지 흡착식에 대한 카드뮴의 흡착등온선은 Fig. 3에 표시하였고 세 식이 실험값을 충분히 양호하게 예측하고 있음을 보이고 있다. Fig. 4와 Fig. 5에 각각 납과 아연에 대한 흡착등온식을 표시하였으며 Fig. 6에는 한 그래프에 모두 나타내었다.

이로부터 단일성분 흡착평형에서 Freundlich식이나 Langmuir식보다 Sips식이 단일성분의 흡착평형 데이

Table 2. Experimental and predicted values for the sorption of lead and zinc ion.

Pb(1)/Zn(2)					
Measured				Predicted by IAST	
C_{1exp}	C_{2exp}	Q_{1exp}	Q_{2exp}	Q_{1cal}	Q_{2cal}
0.295	0.937	0.273	0.005	0.293	0.006
0.294	1.682	0.275	0.018	0.286	0.011
0.284	2.340	0.248	0.017	0.278	0.015
0.278	2.921	0.261	0.020	0.271	0.019
0.269	3.502	0.268	0.027	0.264	0.023
0.603	8.549	0.307	0.020	0.312	0.018
0.859	8.350	0.434	0.013	0.341	0.011
1.149	8.365	0.342	0.004	0.362	0.007
1.361	7.815	0.367	0.003	0.374	0.005

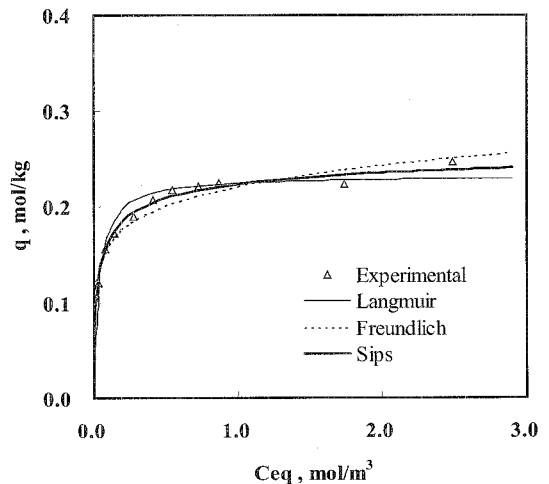


Fig. 3. Experimental data and predictive curves for the sorption of cadmium ion.

터를 잘 설명하고 있음을 알 수 있고 흡착등온선으로 보아 납, 카드뮴, 아연의 흡착은 대단히 우호적

Table 3. Experimental and predicted values for the sorption of cadmium, lead and zinc ion.

Pb(1)/Cd(2)/Zn(3)								
Measured						Predicted by IAST		
C_{1exp}	C_{2exp}	C_{3exp}	Q_{1exp}	Q_{2exp}	Q_{3exp}	Q_{1cal}	Q_{2cal}	Q_{3cal}
0.291	0.482	0.855	0.258	0.027	0.005	0.268	0.024	0.005
0.286	0.460	1.590	0.243	0.028	0.008	0.262	0.023	0.009
0.487	0.363	4.098	0.297	0.019	0.015	0.298	0.011	0.012
0.777	0.401	3.212	0.333	0.006	0.010	0.336	0.007	0.005
1.163	0.453	0.029	0.358	0.004	0.001	0.367	0.005	0
1.385	0.431	0.780	0.367	0.002	0.001	0.377	0.004	0

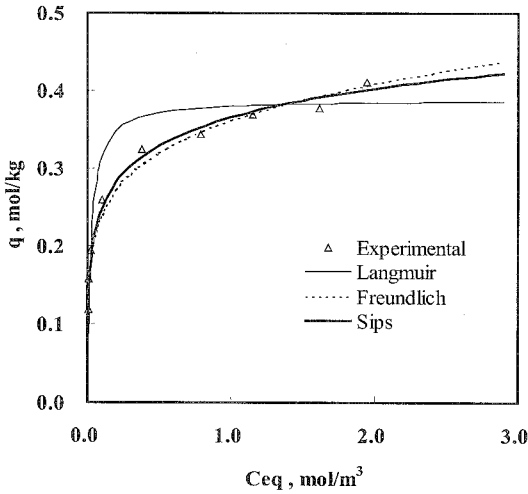


Fig. 4. Experimental data and predictive curves for the sorption of zinc ion.

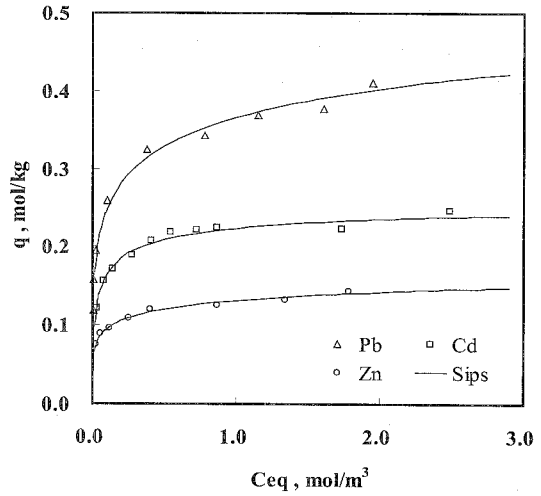


Fig. 6. Experimental data and predictive curves for the sorption of cadmium-lead-zinc ions.

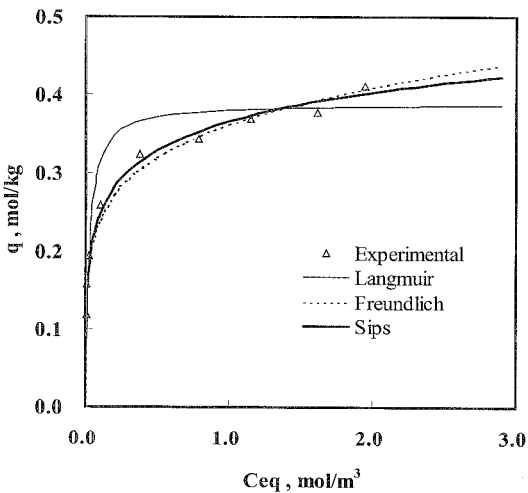


Fig. 5. Experimental data and predictive curves for the sorption of cadmium ion.

(favourable) 내지는 양호한 경향을 보이는 것으로 판단할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 음식업소 등에서 발생하는 폐기물의 일종인 소뼈를 550~600°C에서 3시간 소결하여 얻은 가축경골을 흡착제로 이용하여 Pb, Cd, Zn 등의 중금속에 대한 단일 및 다성분 흡착평형 관계에 대한 일련의 실험을 수행하였다.

골탄에 납과 카드뮴 그리고 아연의 흡착능력을 정량화하기 위해 Langmuir식, Freundlich식 및 Sips식을 사용하여 단일성분에 대한 평형실험 결과를 해석하고 IAST를 이용해 다성분으로까지 확장하여 흡착평형데이터를 해석하였다. 그 결과 Freundlich식 및 Sips식이 Langmuir식보다 IAST를 적용한 다성분계 금속이온의 흡착량을 양호하게 예측하였다.

가축경골에 대해 Pb, Cd, Zn의 단일성분 흡착평형 관계는 Sips 식으로 가장 잘 나타낼 수 있었고 Pb, Cd, Zn에 대한 다성분 흡착평형은 IAST로 예측한 결과 실험치와의 상관성이 매우 좋았다. 중금속의 흡착 친화도(affinity)는 Pb > Cd > Zn 순이었으며, 본 연구 결과를 통하여 실제 폐수처리현장에서 중금속 흡착제로서의 활용을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. S.H. Abdel-Halim, A.M.A. Shehata, M.F. El-Shahat (2003) Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials, *37*, 1678-1683 .
2. Y. Doi, T. Shibutani, Y. Moriwaki, T.kajimoto, Y. Iwayama (1998) Sintered carbonate apatites as bioresorbable bone substitutes, *J Biomed Mater Res*, **39**, 603-610.
3. Anna Hwang, Wonhyun Ji, Jeehyeong Khim (2006) Characteristics of phosphorus containing waste-bones, *Materials Letters*, 1-3.
4. Ruthven, D.M. (1984) *Principles of Adsorption and Adsorption*

-
- Processes*, John Wiley & Sons.
5. Keith K.H. Choy, Gordon McKay (2005) Sorption of metal ions from aqueous solution using bone char, *Environment International*, **31**, 845-854.
6. Wankat (1994) *Rate Controlled Separation*, Elsevier Applied Science.