

폐슬러지로부터 섬유형 생체흡착제 제조방법의 최적화 Optimization of Manufacturing Method for a Fiber Type of Biosorbent from Sludge Waste

서지혜 · 김남규 · 박문식 · 이선경 · 박동희[†]

Ji Hae Seo · Namgyu Kim · Munsik Park · Sunkyung Lee · Donghee Park[†]

연세대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Yonsei University

(Received July 15, 2014; Revised July 28, 2014; Accepted September 29, 2014)

Abstract : In this study, sludge waste which has a difficulty in treating it was used to manufacture a fiber type of biosorbent. To solve the problems such as the release of organic pollutants and the difficulty in separating solid from treated water, entrapment method using Ca-alginate was used to immobilize sludge waste. Considering ease of manufacture as well as improvement of adsorptive ability, the biosorbent was manufactured in the form of fiber type. Optimum immobilization condition for minimizing the amount of alginate used and maximizing the performance of biosorbent was determined to be 10 g/L alginate concentration, 40 g/L sludge concentration, and 0.3-0.4 mm fiber diameter. The maximum Cd(II) uptake of the biosorbent was 60.73 mg/g. Pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model adequately described the dynamic and equilibrium behaviors of Cd(II) biosorption onto the biosorbent, respectively. In conclusion, sludge waste generated from wastewater treatment process is a cheap raw material for the manufacture of biosorbent which can be used to remove toxic heavy metals from industrial wastewaters efficiently.

Key Words : Biosorption, Sludge Waste, Immobilization, Ca-alginate, Cadmium

요약 : 본 연구에서는 폐기물 처리에 어려움을 겪고 있는 폐슬러지를 원료로 사용하여 섬유(fiber) 형태의 생체흡착제를 제조하였다. 유기성 오염물의 용출 문제 및 처리수의 고액분리 문제를 해결하기 위하여 Ca-alginate를 이용해 폐슬러지를 고정화하였으며, 제조의 용이성 및 흡착제로써의 성능을 향상시키기 위하여 섬유 형태로 생체흡착제를 제조하였다. Alginate 사용량을 최소화 하면서 제조한 생체흡착제의 성능을 최대화 하기 위한 고정화 조건은 alginate 농도 10 g/L, 폐슬러지 농도 40 g/L, 생체흡착제 직경 0.3~0.4 mm로 결정하였다. 제조한 섬유형 생체흡착제는 2가 양이온 중금속인 Cd(II)에 대해 60.73 mg/g의 최대흡착량을 보였으며, Cd(II) 흡착 거동은 Psuedo-second-order 속도모델과 Langmuir 등온흡착모델로 잘 설명되었다. 결론적으로, 하폐수 처리공정에서 발생하는 폐슬러지는 생체흡착제를 제조하는데 사용될 수 있는 저렴한 원료이며, 이렇게 제조한 생체흡착제는 산업폐수에 함유된 유독성 중금속을 효율적으로 제거하는데 사용될 수 있다.

주제어 : 생체흡착, 폐슬러지, 고정화, 칼슘-알지네이트, 카드뮴

1. 서론

급속한 도시화와 산업화로 인해 다량의 생활하수 및 산업폐수 등이 발생되고 있으며, 이들 하폐수의 부적절한 처리 및 방류로 인한 심각한 환경오염 문제가 전 세계적으로 야기되어 왔다. 특히 중금속의 경우 20세기 초부터 미나마타병이나 이타이이타이병과 같은 심각한 공해병을 야기시켜 인류의 건강에 큰 피해를 주고 있다. 이러한 이유로 중금속을 함유한 폐수에 대한 처리 및 방류 규제는 전 세계적으로 점점 강화되는 추세이다.

현재 중금속폐수를 처리하는 방법으로는 주로 물리화학적 인 방법이 사용되고 있으며, 그 예로는 활성탄 흡착, 산화 및 환원, 이온교환, 침전, 전기분해, 용매를 이용한 추출 등을 들 수 있다. 그러나 이 방법들은 화학슬러지와 같은 2차 오염물질이 다량으로 발생하거나 고가의 장치 및 운영비가

소요된다는 문제점이 지적되고 있다.¹⁾ 이로 인해 기존 기술 대비 중금속폐수 처리시 효과적이며 경제적인 새로운 기술의 개발에 대한 요구가 커지고 있다. 그 하나의 기술로 생체흡착기술이 거론되고 있으며, 최근 전 세계 연구자들에 의해 실용화 및 응용 기술 개발 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁾

생체흡착이란 금속이온 또는 흡착성 유해독성 물질이 함유된 용액에서 바이오매스의 흡착 성질을 이용하여 유해한 물질을 제거하는 방법으로 폐수 및 수계에 함유된 중금속의 제거와 유가금속의 회수에 이용할 수 있다. 생체흡착은 저렴한 가격으로 흡착제를 제조할 수 있으며, 흡착 성능도 기존 상용화 흡착제에 뒤처지지 않는다는 장점을 가지고 있다.²⁾ 그러나 대량생산, 고정화, 재생문제 등으로 인해 아직 실용화 및 산업화가 이루어지지 않은 상태이며, 현재 이를 해결하기 위한 다양한 실증화 연구 및 사업화가 진행되

[†] Corresponding author E-mail: dpark@yonsei.ac.kr Tel: 033-760-2435 Fax: 033-760-2571

고 있다.³⁾

생체흡착제 제조에 사용하는 바이오매스는 조류, 미생물, 산림부산물, 농산물폐기물 등으로 매우 다양하며,^{4,5)} 하수처리공정에서 발생하는 유기성폐기물인 폐슬러지도 사용 가능하다.^{6,7)} 폐슬러지는 다종의 미생물로 구성되어 있고 함수율이 80% 이상이기 때문에 매립, 소각 및 재활용 등과 같은 일반적인 폐기물 처리방법으로 처리하는데 어려움을 겪고 있으며, 폐슬러지를 처리하는 방법 중에서 가장 큰 비중을 차지하던 해양투기가 런던협약으로 인해 전 세계적으로 금지됨으로 인해 폐슬러지 처리에 대한 새로운 해결방안이 필요한 상황이다. 이러한 상황에서 폐슬러지를 사용한 생체흡착제를 개발하여 사용할 수 있다면 폐슬러지 처리비용 절감 및 폐기물 재활용 측면에서 긍정적인 효과를 가져올 것이다.

폐슬러지를 생체흡착제로 사용하기 위해서는 크기와 모양을 갖추도록 해주는 고정화(immobilization) 과정이 필요하다. 그렇지 않을 경우 생체흡착제의 회수 및 재생이 어려워질 뿐만 아니라, 사용 중에 생체흡착제로부터 유출되는 유기성 오염물에 의해 2차 수질오염을 일으킬 수 있다. 현재까지 제안된 다양한 고정화 방법 중에 Ca-alginate를 이용하는 방법이 상대적으로 간단하고 가격이 저렴하여 많은 연구자들에 의해 이용되어 왔으며, 대부분 구슬(bead) 형태로 생체흡착제를 제조하였다.^{6,7)} 본 연구에서는 폐슬러지를 Ca-alginate를 이용해 고정화하여 섬유(fiber) 형태로 생체흡착제를 제조하였다. 제조 과정의 핵심인자인 alginate 농도와 폐슬러지 농도를 경제적인 관점에서 최적화 하였으며, 흡착속도를 향상시키기 위해 생체흡착제의 직경도 최적화 하였다. 제조한 생체흡착제의 성능은 대표적인 2가 양이온 중금속인 Cd(II)을 이용하여 평가하였다. Cd(II)의 동력학적 흡착거동은 Pseudo-second-order 속도모델을 사용하여 해석하였고, 평형 등온흡착 거동은 Langmuir 등온흡착모델을 사용하여 해석 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

생체흡착제 제조에 사용한 폐슬러지는 연세대학교 원주 캠퍼스의 하수처리장에서 발생하는 탈수케이크로 수분함량은 78~82%였다. 고정화를 위해 사용한 물질은 Sodium Alginate (Junsei, Japen)였으며, 경화제로는 Calcium Chloride (Junsei, Japen) 0.1 M 용액을 사용하였다. 중금속 흡착실험을 위한 Cd(II)용액은 Cd(NO₃)₂·4H₂O (Samchun, Korea)을 2차 증류수에 녹여 제조하였다. 용액의 pH는 0.1M HCl 용액과 0.1M NaOH 용액을 이용하여 조절하였다.

2.2. 생체흡착제 제조 방법

본 연구에서 사용한 생체흡착제의 제조 방법은 Ca-alginate를 이용한 고정화 방법으로, 2차 증류수에 일정 농도의

alginate (10~25 g/L)와 폐슬러지(20~80 g/L)를 넣어 혼합해준 후, 실린지를 이용해 0.1 M CaCl₂ 용액 내에서 연속으로 분무하여 일정한 직경을 갖는 섬유 형태로 경화시키는 방식이다. 폐슬러지의 농도는 건조 중량을 기준으로 하였으며, 생체흡착제의 직경은 실린지 분사구의 크기를 조절하여 다양한 크기(0.3~0.4 mm, 0.6~0.7 mm, 0.8~0.9 mm, 1.1~1.2 mm, 1.4~1.5 mm)로 제조하였다. 제조한 생체흡착제는 2차 증류수로 수회 세척한 후 자연 건조하여 데시케이터에 보관하였다. 실험에 사용한 섬유형 생체흡착제의 길이는 1~3 cm였다.

2.3. 생체흡착제 용출 실험 방법

제조한 생체흡착제의 유기물 용출 정도를 확인하기 위해 230 mL 플라스틱 통에 생체흡착제 2 g/L와 증류수 200 mL를 넣고 9시간 교반시킨 후 용액을 채취하여 총탄소(TC, total carbon), 총유기탄소(TOC, total organic carbon), 총질소(TN, total nitrogen), 총인(TP, total phosphorus)의 농도를 분석하였다.

2.4. 생체흡착제 성능 평가 실험 방법

흡착 실험은 pH를 5.5로 맞춘 Cd(II) 용액 200 mL가 담긴 230 mL 사각 플라스틱통에 생체흡착제 0.4 g을 투입한 후 항온교반기(VS-8480SF, VISION SCIENTIFIC, Korea) 안에서 온도 25℃, 교반속도 200 rpm 조건으로 교반하여 수행하였다. 흡착 실험 중 용액의 pH는 5.6~5.8로 약간 상승하였을 뿐이어서 pH를 일정하게 유지시키지는 않았다. 일정한 시간 간격(0/1/2/4/6/9 h)으로 시료를 채취하여 0.45 μm 필터(CA-45/25S, MACHEREY-NAGEL GmbH&Co. KG, Germany)로 여과한 후 Cd(II) 농도를 분석하였다. 생체흡착제에 흡착된 Cd(II)의 양(uptake, q_t (mg/g))은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$q_t = \frac{V \times (C_0 - C_t)}{W} \quad (1)$$

여기서 q_t 는 시간(t)에 따라 흡착제에 흡착된 흡착물질의 양(mg/g)이며, C_0 와 C_t 는 시료 속 흡착물질의 초기농도(mg/L) 및 시간(t) 경과 후의 농도(mg/L)이고, V 는 용액의 부피(L), W 는 흡착제의 건조중량(g)이다.

생체흡착제의 Cd(II) 흡착의 동력학적 특성을 수학적으로 규명하기 위해서 Pseudo-second-order 속도모델(식 (2))를 사용하였다. 그 이유는 Pseudo-second-order 속도모델식이 본 연구의 동력학적 실험값들을 0.998 이상의 R^2 값으로 잘 묘사하였기 때문이다. 이에 반해 Pseudo-first-order 속도모델식의 R^2 값은 0.95보다 낮았다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \times t \quad (2)$$

위 식에서 t 는 시간(h)이며 k_2 는 2차 흡착반응의 속도상수($g/mg \cdot min$), q_t 는 시간(t)에 따라 흡착제에 흡착된 흡착물질의 양(mg/g), q_e 는 평형상태에서 흡착제에 흡착된 흡착물질의 양(mg/g)을 의미한다. 흡착반응이 Pseudo-second-order 속도모델에 의해 설명이 가능하다는 것은 흡착반응이 물리적 흡착보다는 화학적 흡착에 의해 결정됨을 의미한다.⁸⁾

Cd(II)의 등온흡착 특성을 규명하기 위해 Langmuir 모델(식 (3)) 및 Freundlich 모델(식 (4))을 사용하였다.

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1 + bC_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

위 식에서 q_e 는 평형상태에서 흡착제에 흡착된 흡착물질의 양(mg/g)이며 C_e 는 잔류한 흡착물질의 농도(mg/L), q_{max} 는 단층흡착시 최대흡착량(mg/g), b 는 단층흡착시 결합에너지 나타내는 Langmuir 상수(L/mg)이다. K_F 와 n 은 흡착량과 흡착강도를 나타내는 Freundlich 상수들이다.⁹⁾

2.5. 시료 분석방법

Cd(II) 농도는 유도결합플라즈마분광기(ICP/ IRIS, Thermo Jarrell Ash Co., USA)를 사용하여 분석하였으며, TC와 TOC의 농도는 총유기탄소 분석기(TOC-V_{CPH/CPN}, SHIMADZU, Japen)를 사용하여 분석하였다. 시료의 TN, TP의 농도는 C-MAC사의 TN분석키트(LR)와 TP분석키트(LR)를 사용하여 제조사의 분석법에 따라 화학반응에 의한 발색법을 통해 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생체흡착제 제조 방법 최적화

3.2.1. 생체흡착제의 유기성 오염물 용출 저감 효과

폐슬러지를 생체흡착제의 원료로 사용하여 다양한 오염물질을 제거한 연구들은 많은 연구자들에 의해 보고되어 왔다.¹⁰⁻¹⁵⁾ 하지만 이들 연구의 대부분은 폐슬러지를 고정화하지 않고 생체흡착제를 제조하였기에 흡착 후 고액 분리 및 탈착/재생의 문제점이 지적되어 왔다. 일부 연구자들은 이러한 문제점을 해결하기 위해 alginate와 같은 천연고분자를 이용해 폐슬러지를 고정화하여 생체흡착제를 제조하였으나, 고정화에 따른 유기성 오염물의 용출 저감 효과에 대해서는 깊게 연구하지 않았다.^{6,7)} 이에 본 연구에서는 alginate로 고정화하여 제조한 생체흡착제의 유기성 오염물의 용출 저감 효과를 용출 실험을 통해 확인하고자 하였다.

Table 1은 폐슬러지와 alginate를 이용해 제조한 생체흡착제의 유기성 오염물의 용출 실험 결과로, 생체흡착제의 제조시 폐슬러지 농도에 따라 제조한 생체흡착제로부터 용출된 TC,

Table 1. Values of TC, TOC, TN, and TP released from raw sludge and biosorbents which were manufactured from it with different sludge concentration

| | Raw sludge concentration (40 g/L) | Biosorbent (Fiber-type Ca-alginate biosorbent) | | | |
|--------------|-----------------------------------|--|------|------|------|
| | | Sludge concentration (g/L) | | | |
| | | 20 | 40 | 60 | 80 |
| TC (mg-C/L) | 43.77 | 5.92 | 6.59 | 7.97 | 8.05 |
| TOC (mg-C/L) | 26.66 | 5.00 | 5.77 | 7.11 | 7.18 |
| TN (mg-N/L) | 30.46 | 0.84 | 2.06 | 5.48 | 9.01 |
| TP (mg-P/L) | 11.63 | 1.28 | 1.42 | 1.50 | 1.26 |

TOC, TN, TP농도 값을 정리한 것이다. 폐슬러지 자체의 용출 실험 결과를 보면, 모든 유기성 오염물이 고농도로 용출됨을 알 수 있다. 특히, TN은 30.46 mg/L, TP는 11.63 mg/L로 하폐수처리장의 TN과 TP의 방류수 기준(TN: 20 mg/L, TP: 2 mg/L, 규모 50 m³ 이상)을 크게 초과하였다. 즉, 폐슬러지 자체를 흡착제로 사용할 경우 중금속은 제거할 수 있을지 모르지만, 그 과정에서 유기성 오염물이 용출되어 2차 수질 오염을 야기시킬 수 있다. 이 결과를 폐슬러지 농도 40 g/L에서 제조한 생체흡착제의 용출 실험 결과와 비교해 보면, 모든 유기성 오염물의 농도가 저감되었음을 알 수 있다. TC는 84.9%, TOC는 78.4%, TN은 93.2%, TP는 87.8%가 저감되었다. 구체적으로 살펴보면, TN은 30.46 mg/L에서 2.06 mg/L로, TP는 11.63 mg/L에서 1.42 mg/L로 크게 감소하여 방류수 기준을 만족시키고 있다. 폐슬러지 농도에 따라 제조한 생체흡착제로부터 유기성 오염물의 용출 실험 결과를 살펴보면, 폐슬러지 농도가 20 g/L에서 80 g/L로 증가함에 따라 모든 유기성 오염물의 용출 농도도 증가하였다. 다만, TP의 증가량은 상대적으로 미미하였는데, TP 분석에 사용한 발색법의 분석 오차로 생각된다. 고농도로 폐슬러지를 함유할 경우에는 저농도 일 때 보다 유기성 오염물의 용출 농도는 증가하지만, 폐슬러지 자체를 사용할 경우와 비교해 보면 현격한 용출 저감 효과를 확인할 수 있었다. 구체적으로 살펴보면, 폐슬러지 농도가 2배인 경우에도 TC는 81.6%, TOC는 73.1%, TN은 70.4%, TP는 89.2%나 저감되었다. 이러한 결과들을 종합해 보면, 본 연구에서 제조한 생체흡착제는 유기성 오염물질의 용출 문제 없이 중금속 흡착제로 사용하기에 적합하다. Alginate를 이용한 고정화를 통해 유기성 오염물의 용출을 저감한 효과는 다른 연구자에 의해서도 보고된바 있다.⁷⁾

3.2.2. 생체흡착제 제조시 alginate 농도 최적화

기존의 상용화 흡착제인 활성탄이나 이온교환수지와 비교하여 생체흡착제의 장점 중 하나는 가격이 상대적으로 저렴하다는 것이다. 그 이유는 생체흡착제의 원료가 가격이 싸거나 폐기물로 인식되는 바이오매스를 사용하는 생체흡착제

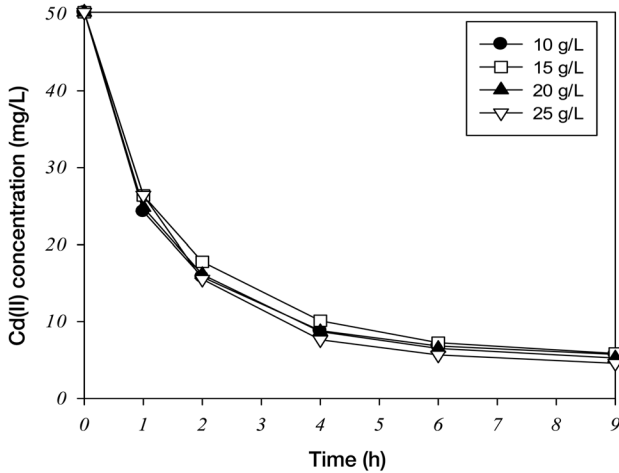


Fig. 1. Effect of alginate concentration on Cd(II) adsorption by the biosorbents manufactured under different alginate concentration (Biosorbent manufacture condition: alginate concentration = 10/15/20/25 g/L, sludge concentration = 40 g/L, biosorbent diameter = 0.8-0.9 mm; Batch experiment condition: [Cd] = 50 mg/L, [biosorbent] = 2 g/L, pH_i = 5.5).

Table 2. Parameter values of pseudo-second-order equation used to fit the kinetic data of Cd(II) adsorption by the biosorbents manufactured under different alginate concentration

| Alginate concentration (g/L) | Uptake, q_e (mg/g) | Rate constant, k (g/mg·h) | R^2 (-) |
|------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------|
| 10 | 24.43 | 0.050 | 0.9994 |
| 15 | 24.92 | 0.038 | 0.9995 |
| 20 | 24.89 | 0.045 | 0.9994 |
| 25 | 25.62 | 0.040 | 0.9981 |

제조 과정에 활성탄처럼 약품이나 고온 열처리 공정이 없기 때문이다.¹⁶⁾ 본 연구처럼 천연고분자를 이용해 바이오매스를 고정화시켜 생체흡착제를 제조할 경우에는 천연고분자 사용에 따른 제조 단계 상승 문제가 발생한다. 이러한 이유로 생체흡착제의 제조 단가를 고려하여 본 연구에서는 상대적으로 저렴한 alginate를 사용하였으며, 최소량의 alginate를 사용하기 위한 최적화 연구도 수행하였다.

Fig. 1은 폐슬러지 고정화시 alginate의 농도(10/15/20/25 g/L)에 따라 제조한 생체흡착제의 Cd(II) 제거 거동을 살펴본 것이고, Table 2는 실험 데이터를 산술적으로 분석하기 위해 동력학적 흡착 거동을 Pseudo-second-order 속도모형을 이용해 계산한 평형흡착량(q_e , mg/g)과 흡착속도상수(k , g/mg·h)를 정리한 것이다. 제거 거동과 속도모형 값들을 살펴본 결과, alginate 농도의 증가에 의한 흡착량 및 흡착속도 증가는 매우 미미하였다. 전체적으로 평형 흡착량은 약 24~25 mg/g 이었으며, 흡착속도는 0.038~0.050 g/mg·h를 나타냈다. Alginate 농도가 10 g/L 미만일 때는 폐슬러지 고정화가 잘 이루어지지 않았으며, 25 g/L를 초과할 때는 과도한 입상화로 섬유형 생체흡착제 제조가 어려웠다. 따라서, alginate의 가격적인 면과 생체흡착제의 성능적인 면을 고려하여 최적의

alginate 농도를 10 g/L로 결정하였다.

3.2.3. 생체흡착제 제조시 폐슬러지 농도 최적화

Alginate를 이용한 고정화 과정으로 인해 발생하는 제조 단계 상승을 줄이기 위해서는 alginate 사용량을 최소화하는 한편, 폐슬러지의 함량을 최대화하여야 한다. Fig. 2는 폐슬러지 농도(0/20/40/60/80 g/L)에 따라 제조한 생체흡착제의 Cd(II) 제거 거동을 살펴본 것이고, Table 3은 Pseudo-second-order 속도모형의 평형흡착량(q_e , mg/g)과 흡착속도상수(k , g/mg·h)를 정리한 것이다.

전반적으로 생체흡착제 제조시 폐슬러지의 농도가 증가할수록 생체흡착제의 Cd(II) 흡착속도는 급격히 감소하였으며, 흡착량도 소량 감소하였다. 폐슬러지 농도가 0 g/L일 때 Cd(II) 흡착속도는 0.686 g/mg·h이었으나, 20 g/L일 때는 0.054 g/mg·h로 크게 감소하였고, 80 g/L일 때는 0.027 g/mg·h로 좀더 감소하였다. 이러한 경향성은 폐슬러지가 alginate 보다 Cd(II) 흡착 속도가 느려 생체흡착제내 폐슬러지의 함량이 증가할수록 전체 흡착속도는 감소하기 때문이었다. Alginate는 음이온성의 카르복실기를 다량 함유한 천

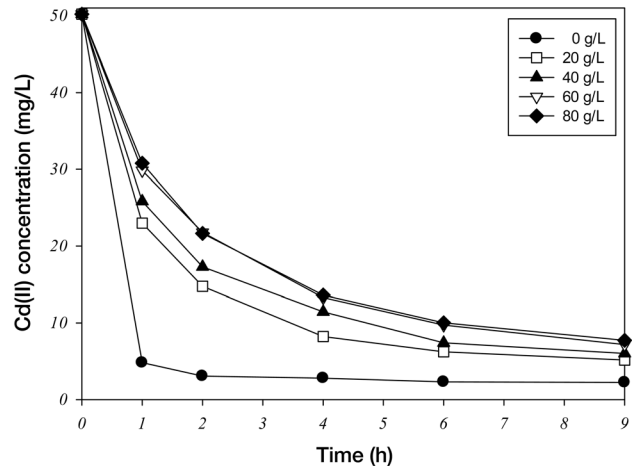


Fig. 2. Effect of sludge concentration on Cd(II) adsorption by the biosorbents manufactured under different sludge concentration (Biosorbent manufacture condition: alginate concentration = 10 g/L, sludge concentration = 0/20/40/60/80 g/L, biosorbent diameter = 0.8-0.9 mm; Batch experiment condition: [Cd] = 50 mg/L, [biosorbent] = 2 g/L, pH_i = 5.5).

Table 3. Parameter values of pseudo-second-order equation used to fit the kinetic data of Cd(II) adsorption by the biosorbents manufactured under different sludge concentration

| Sludge concentration (g/L) | Sludge fraction (%) | Uptake, q_e (mg/g) | Rate constant, k (g/mg·h) | R^2 (-) |
|----------------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------|-----------|
| 0 | 0.0 | 24.15 | 0.686 | 0.9999 |
| 20 | 66.7 | 24.56 | 0.054 | 0.9996 |
| 40 | 80.0 | 24.68 | 0.040 | 0.9996 |
| 60 | 85.7 | 25.13 | 0.027 | 0.9998 |
| 80 | 88.9 | 24.91 | 0.027 | 0.9997 |

연고분자로 양이온성 중금속을 빠르게 흡착하는 것으로 알려져 있다.^{6,7)} 하지만 alginate 자체는 비싼 천연고분자이기 때문에 이를 이용해 흡착제를 제조할 경우 기존 흡착제에 대해 가격적인 경쟁력을 갖기 힘들다. 따라서 폐슬러지 함량이 증가함으로 인해 생체흡착제의 Cd(II) 흡착속도가 감소하는 문제가 발생함에도 불구하고 폐슬러지를 재활용한다는 측면에서 보면 생체흡착제내 폐슬러지의 함량을 증가시키는 것이 의미가 크다. 다행히도 흡착량에 있어서는 alginate 함량 감소로 인한 흡착량 저감은 거의 미미하였다(Table 3). 다만, 폐슬러지 고정화시에 폐슬러지 농도가 60 g/L 이상이 되면 직경 1 mm 이하의 섬유형 생체흡착제를 제조하기 어려워졌다. 또한, 앞서 언급했듯이 폐슬러지 농도가 증가할수록 생체흡착제의 유기성 오염물의 용출이 증가하고(Table 1), Cd(II) 흡착속도는 감소하였다(Table 3). 따라서 본 연구에서는 위의 결과들을 종합하여 폐슬러지를 alginate를 이용해 고정화시켜 섬유형 생체흡착제를 제조할 경우 최적의 폐슬러지 농도를 40 g/L로 결정하였다. 즉, 최적의 alginate 농도 10 g/L와 최적의 폐슬러지 농도 40 g/L 조건에서 제조한 생체흡착제의 폐슬러지 함량은 80%가 된다.

3.2.4. 생체흡착제의 직경 최적화

Alginate를 이용해 바이오매스를 고정화하여 생체흡착제를 제조하는 경우 일반적으로 구슬(bead) 형태로 흡착제를 제조해 왔다.^{6,7)} 본 연구에서는 구슬 형태보다 제조가 용이한 섬유(fiber) 형태로 생체흡착제를 제조하였으며, alginate 용액 분사구의 크기를 조절하여 다양한 직경의 섬유형 생체흡착제를 제조하여 Cd(II) 흡착의 동력학적 거동을 살펴 보았다.

Fig. 3과 Table 4에서 볼 수 있듯이, 생체흡착제의 직경이 감소할수록 Cd(II)의 흡착속도는 급격히 증가하였다. 생체

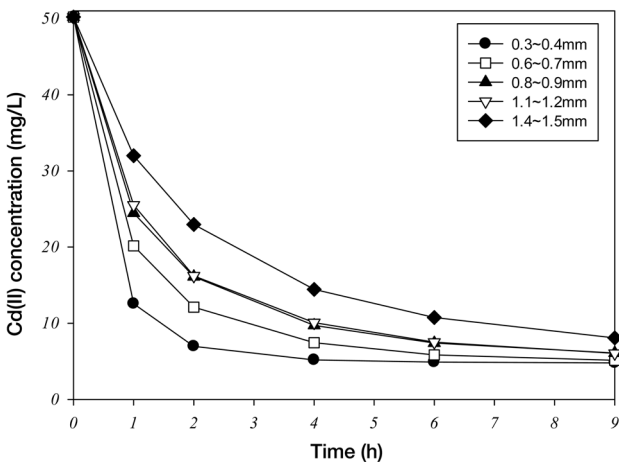


Fig. 3. Effect of biosorbent diameter on Cd(II) adsorption by the biosorbents with different diameter (Biosorbent manufacture condition: alginate concentration = 10 g/L, sludge concentration = 40 g/L; Batch experiment condition: [Cd] = 50 mg/L, [biosorbent] = 2 g/L, pH_i = 5.5).

Table 4. Parameter values of pseudo-second-order equation used to fit the kinetic data of Cd(II) adsorption by the biosorbents with different diameter

| Biosorbent diameter (mm) | Uptake, q_e (mg/g) | Rate constant, k (g/mg·h) | R^2 (-) |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------|
| 0.3~0.4 | 23.23 | 0.247 | 0.9998 |
| 0.6~0.7 | 23.99 | 0.078 | 0.9997 |
| 0.8~0.9 | 24.23 | 0.049 | 0.9998 |
| 1.1~1.2 | 24.42 | 0.045 | 0.9997 |
| 1.4~1.5 | 25.17 | 0.023 | 0.9997 |

흡착제의 직경이 1.4~1.5 mm인 경우의 흡착속도는 0.023 g/mg·h이었으나, 직경을 0.8~0.9 mm로 줄이자 0.049 g/mg·h로 2배 이상 빨라졌으며, 0.3~0.4 mm로 더 줄이자 0.247 g/mg·h로 10배 이상 빨라졌다. Alginate 함량이 100%인 경우와 비교하면 3분의 1 정도로 느린 속도이나(Table 3), 생체흡착제내 폐슬러지 함량이 80%인 점을 감안하면 고무적인 흡착속도라고 볼 수 있다. 이처럼 빨라진 흡착속도로 인해 흡착 평형에 도달하는 시간은 9시간 이상에서 4시간 이하로 줄어들었다. 즉, 섬유형 생체흡착제의 직경이 줄어들수록 단위 표면적이 증가하게 되어 흡착속도가 증가함을 알 수 있었다. 다만, 본 연구에서는 생체흡착제의 직경을 0.3 mm 이하로 제조하는 것은 용이하지 않았기 때문에 최종적으로 0.3~0.4 mm를 최적 직경으로 결정하였다.

3.2. 생체흡착제의 흡착성능 평가

본 연구를 통해 개발한 섬유형 생체흡착제의 성능을 정량적으로 평가하기 위해 평형등온흡착 실험을 수행하였다 (Fig. 4). 등온흡착곡선을 분석하기 위해 사용한 다양한 등온흡착모델 중에서 Langmuir 모델이 R^2 값이 0.993으로 가장 높았다. Freundlich 모델의 경우 R^2 값은 0.917로써 본 생체

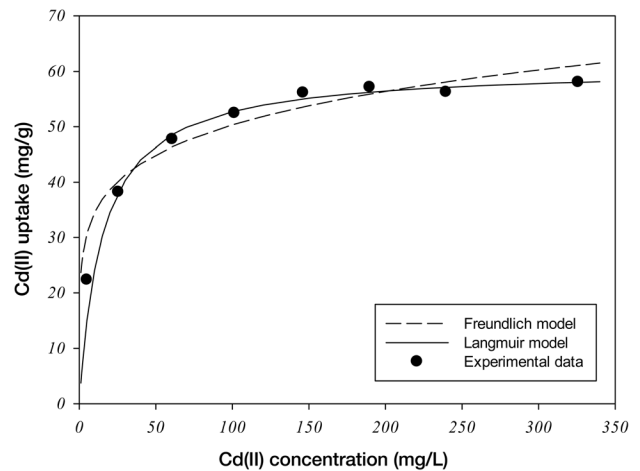


Fig. 4. Equilibrium isotherm of Cd(II) adsorption by the biosorbent developed in this study (Biosorbent manufacture condition: alginate concentration = 10 g/L, sludge concentration = 40 g/L, biosorbent diameter = 0.3~0.4 mm; Batch experiment condition: [biosorbent] = 2 g/L, pH = 5.5, contacting time = 9 h).

Table 5. Maximum uptakes of Cd(II) by various biosorbents manufactured from sludge waste

| Sorbent type | Uptake (mg/g) | Experimental condition | Reference |
|--|---------------|------------------------|------------|
| Sewage sludge ash (Domestic) | 7.1 | pH 6, 2 h | 10) |
| Activated sludge (Domestic) | 28.10 | pH 5, 2 h | 11) |
| Clarified sludge (Industrial) | 36.23 | pH 5, 2 h | 12) |
| Activate sludge (Domestic) | 40.24 | pH 6, 2 h | 13) |
| Dried activated sludge (Domestic) | 57.32 | pH 6, 4 h | 14) |
| Anaerobic granular sludge (Industrial) | 60 | pH 5, 24 h | 15) |
| Fiber-type biosorbent (Domestic) | 60.73 | pH 5, 9 h | This study |

흡착제의 Cd(II) 흡착 특성을 설명하는데 부적합하였다. 이는 실험에 사용된 흡착제의 중금속 흡착과정이 흡착제 표면의 흡착결합력 에너지 분포가 균일한 단분자층에서 일어나는 화학적 흡착형태에 가까운 것이라고 설명할 수 있다.¹⁷⁾ Langmuir 모델을 이용해 계산한 생체흡착제의 최대 Cd(II) 흡착량은 60.73 mg/g이었으며, 결합에너지를 나타내는 Langmuir 상수 b 는 0.0659 L/mg이었다.

Table 5는 다양한 슬러지로 제조한 생체흡착제의 Cd(II) 최대 흡착량을 정리하여 비교한 것이다. 기존 연구결과들에서 보고된 흡착제들과 비교하여 본 연구에서 개발한 섬유형 생체흡착제는 동일한 또는 우수한 흡착 성능을 보였다. 특히, 흡착 과정 중의 유기성 오염물의 용출 문제 및 처리수의 고액 분리 문제를 고려할 때 본 생체흡착제의 흡착제로써의 성능은 우수하다고 평가할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 폐슬러지를 원료로 사용하여 경제적이고 효율적인 생체흡착제를 개발하기 위해 Ca-alginate를 이용해 고정화시켜 섬유 형태로 생체흡착제를 제조하였다. 이러한 생체흡착제의 최적 제조 조건과 생체흡착제의 흡착제로써의 성능 평가에 대한 결론은 다음과 같다.

1) 폐슬러지 자체는 유기성 오염물을 다량으로 방출하기 때문에 흡착제로써 부적합하였다. 즉, 폐슬러지를 흡착제의 원료로 사용하기 위해서는 유기성 오염물이 용출되지 않도록 하여야 하며, 본 연구에서는 폐슬러지를 Ca-alginate로 고정화시킴으로써 유기성 오염물의 용출 문제를 해결할 수 있었다.

2) 고정화에 사용되는 alginate의 사용량을 최소화하면서 제조된 생체흡착제의 흡착량 및 흡착속도를 고려한 결과 섬유형 생체흡착제의 최적 제조 조건은 alginate 농도 10 g/L, 폐슬러지 농도 40 g/L, 생체흡착제 직경 0.3~0.4 mm로 도출되었다.

3) 생체흡착제의 Cd(II)의 흡착특성은 Pseudo-second-order 속도모델과 Langmuir 등온흡착모델로 잘 설명되었으며, 이는 생체흡착제의 Cd(II) 흡착이 흡착제 표면의 흡착결합력

에너지 분포가 균일한 단분자층에서 일어나는 화학적 흡착임을 의미하였다.

4) 생체흡착제의 최대 Cd(II) 흡착량은 60.73 mg/g으로 기존 연구결과들에서 보고된 폐슬러지 기반의 생체흡착제들에 비해 우수한 성능을 보였다.

5) 결론적으로, 본 연구에서 개발한 생체흡착제는 폐기물 처리에 어려움을 겪고 있는 폐슬러지 처리 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 이온교환수지와 같은 기존의 고가 흡착제를 경제적으로 대체할 수 있다.

Acknowledgement

본 논문은 환경부 산하 한국환경산업기술원(KEITI)의 환경산업선진화기술개발사업(과제번호 2012000150005)의 연구 결과물입니다. 또한 본 논문은 한국환경산업기술원의 폐자원 및 바이오매스 에너지화 특성화대학원사업의 부분적 지원에 의해 이루어진 것이며, 이에 감사드립니다.

KSEE

Reference

- Shin, T. S., Woo, B. S., Lim, B. S. and Kim, K. Y., "Biosorption characteristics of Pb and Cu by Ca-alginate immobilized algae *Spirulina platensis*," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **30**(4), 446~452(2008).
- Park, D., Yun, Y.-S. and Park, J. M., "The past, present, and future trends of biosorption," *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, **15**, 86~102(2010).
- Fomina, M. and Gadd, G. M., "Biosorption: current perspectives on concept, definition and application," *Bioresour. Technol.*, **160**, 3~14(2014).
- Seo, H., Lee, M. and Wang, S., "Equilibrium and kinetic studies of the biosorption of dissolved metals on *Bacillus drentensis* immobilized in biocarrier beads," *Environ. Eng. Res.*, **18**(1), 45~53(2013).
- Kwon, T.-N. and Jeon, C., "Desorption and Regeneration characteristics for previously adsorbed indium ion phosphorylated sawdust," *Environ. Eng. Res.*, **17**(2), 65~67(2013).
- Zhang, H. L., Lin, Y. N. and Wang, L., "Biosorption of copper by calcium alginate from excess activated sludge," *Environ. Technol.*, **30**(13), 1461~1467(2009).
- Paul Chen, J., Lie, D., Wang, L., Wu, S. and Zhang, B., "Dried waste activated sludge as biosorbents for metal removal: adsorptive characterization and prevention of organic leaching," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**(6), 657~662(2002).
- Ho, Y.-S., "Review of second-order models for adsorption systems," *J. Hazard. Mater.*, **136**(3), 681~689(2006).
- Aksu, Z., "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of lead

- (II) ions onto *Chlorella vulgaris*,” *Proc. Biochem.*, **38**(1), 89~99(2002).
10. Elouear, Z., Bouzid, J. and Boujelben N., “Removal of nickel and cadmium from aqueous solutions by sewage sludge ash: Study in single and binary systems,” *Environ. Technol.*, **30**(6), 561~570(2009).
 11. Hammami, A., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L. and Muñoz, J. A., “Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics,” *J. Environ. Manage.*, **84**(4), 419~426(2007).
 12. Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K. and Das, S. K., “Removal of Cd(II) from aqueous solutions using clarified sludge,” *J. Colloid Interface Sci.*, **325**(1), 48~56(2008).
 13. Kusvuran, E., Yildirim, D., Samil, A. and Gulnaz, O., “A Study: Removal of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) Ions from real industrial water and contaminated water using activated sludge biomass,” *Clean-Soil Air Water*, **40**(11), 1273~1283(2012).
 14. Remenárová, L., Pipiška, M., Horník, M., Rozložník, M., Augustín, J. and Lesný, J., “Biosorption of cadmium and zinc by activated sludge from single and binary solutions: Mechanism, equilibrium and experimental design study,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **43**(3), 433~443(2012).
 15. Hawari, A. H. and Muligan, C. N., “Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass,” *Bioresour. Technol.*, **97**(4), 692~700(2006).
 16. Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.-S., “Bacterial biosorbents and biosorption,” *Biotechnol. Adv.*, **26**(3), 266~291(2008).
 17. Langmuir, I., “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, **40**(9), 1361~1403(1918).