

수피에 의한 폐수중의 카드뮴 이온의 제거

민용원, 이해익, 정연호

강원대학교 식품생명공학부

요 약

산림부산물인 수피에 의한 카드뮴 이온의 선택적 흡착 현상을 이용하여 인공폐수로부터 카드뮴이온의 제거를 시도하였다. 카드뮴 이온 선택성이 우수한 소나무와 상수리 나무의 수피를 이용한 효율적인 연속식 대량 수처리 시스템의 개발을 위한 기초 실험으로 카드뮴 이온 흡착 등온선을 조사하였고, batch stirred reactor, airlift reactor, packed bed column 등 여러 접촉시스템에서의 카드뮴 이온의 제거 효율을 검토하였다. 카드뮴 흡착등온선은 두 수피 모두 Langmuir 형식으로 나타났으며 소나무 수피의 최대흡착용량은 약 7 mg/g, 상수리나무 수피의 경우에는 약 8 mg/g 정도로 나타났다. Batch stirred reactor를 이용한 시스템에서 초기농도 13 ppm의 카드뮴용액 100 ml 을 수피 10 g 과 접촉시킨 결과 30분 이내에 95% 이상 제거되는 효율성을 보여주었다. Airlift reactor를 이용한 시스템에서는 수피 30 g 을 초기농도 10 ppm 카드뮴 용액 1 liter와 접촉시킨 결과 15분 이내에 93 % 이상 제거되었으며 4 cycle 반복 운전에서도 거의 같은 성능을 유지하였고 그이상의 cycle 에서는 점점 성능이 떨어짐을 보여주었다. Packed bed column을 이용한 시스템에서는 20 g 의 수피를 충전시켰을 경우 초기농도 20 ppm에서 effluent 2.5 liter 까지는 95 % 정도의 제거효율을 보여주었다.

1. 서 론

오늘날 산업발달의 가속화와 인구증가로 인해 좁은 국토에 폐기물량이 급격하게 늘어나고 있고, 특히 전국에 산재하고 있는 불량매립지, 폐광지역, 화학공단의 지하수 및 토양오염이 점차 심각한 문제로 대두되고 있다. 따라서 크게 오염되어 가고 있는 토양, 지하수 및 하천을 본래의 상태로 회복시키기 위한 저렴하고 안정적인 처리 시스템의 개발이 시급하게 요청되고 있다. 특히 토양, 지하수 및 하천에 존재하는 카드뮴, 크롬, 납, 구리, 수은, 아연, 니켈 등의 중금속이온은 동식물의 생태계에 막대한 지장을 초래하며 먹이 연쇄를 통하여 국민 건강에도 막대한 해를 끼치고 있다. 여러 중금속중에 카드뮴은 이따이 이따이 병의 원인으로 잘 알려져 있고 이밖에 위장 및 내분비장애등 여러 가지 증후의 원인이 되고 있다. 이러한 카드뮴은 합금, 도금, 전자 등의 산업지역 뿐만 아니라 날로 늘어가고 있는 폐광산 지역에서도 문제가 되고 있고 특히 최근에는 경기도 광명시의 광산부근에서 자연함유의 10-50 배나 높은 카드뮴을 함유한 쌀이 생산된 것으로 보고됨으로써 사회적 물의를 일으키기도 하였다.

이렇게 문제가 되는 카드뮴을 수계(water system)에서 제거하기 위해서 수산화물, 유화물, 또는 탄산염으로 침전시키는 화학 침전법, 이온교환 수지법, 응집제에 의한 부상분리법, 활성탄 흡착법 등의 방법을 사용하고 있는데 그 어느 경우나 고가의 장비와 계속되는 약품 및 처리제의 첨가

로 인한 높은 운전 비용이 문제가 되고 있다. 최근에는 미생물을 비롯한 여러 생물이 주위에 존재하는 중금속 또는 방사성 원소들을 축적할 수 있다는 사실을 이용하여 박테리아, 해조류, 곰팡이류, 그리고 효모균 등의 세포벽 성분이나 세포의 전질층에 의한 중금속 흡착 (Biosorption)을 이용한 폐수중의 중금속 처리가 활발하게 연구되고 있다. 이에 따라 임산 분야에서도 여러 임산물에 관심을 가지고 연구되고 있는데 특히 수피의 경우 목재 제적의 약 10-20 %에 해당하는 대량의 수피가 경제적인 이용방도를 찾지 못한채 목재가공공장의 폐기물로 버려지고 또한 공장부지가 수피를 쌓아두는 것에 사용됨으로써 생산면적의 상대적 축소와 수피처리에 따르는 노동력의 증가등 경제적인 손실이 막대하여 수피의 합리적 이용이 절실히 요구되는 실정이다. 따라서 버려져서 처리해야할 수피를 오히려 중금속 처리제로 사용한다면 이는 수피의 처리비용의 절감 뿐만 아니라 저렴한 중금속 처리 시스템의 구축을 통한 중금속 환경문제도 동시에 해결할 수 있기 때문에 수피를 이용한 중금속 처리 시스템의 실용화는 대단히 중요한 과제 중의 하나이다.

따라서 본 연구에서는 산림부산물인 수피에 의한 카드뮴의 선택적 흡착 현상을 이용하여 지하수, 하천, 폐광 갭내수 등으로 부터 오염된 카드뮴이온을 제거할 수 있는 효율적인 연속식 대량수처리 시스템의 개발을 최종목표로 하여 여러 가지 기초실험을 수행하였다. 수피의 실용적 수치리 시스템에의 적용 가능성을 조사하기 위해 카드뮴 흡착 등온선을 구하여 흡착성능을 점검하였고, batch stirred reactor, airlift reactor, packed bed column 등 여러 반응시스템에서의 제거 속도를 조사함으로써 최적 접촉시스템의 선정을 위한 기초 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법 및 재료

수피는 소나무와 상수리나무의 수피를 사용하였고, 소나무의 경우에는 송진을 제거하기 위해 경우에 따라 chloroform으로 처리하여 사용하였으며, 카드뮴 이온의 분석은 Atomic Absorption spectrophotometer(AA)를 이용하여 분석하였다. 흡착등온선을 구하기 위해 소나무와 상수리 나무의 수피 0.5 gram을 여러 초기 농도의 카드뮴 용액 100 ml에 접촉시킨 후 (26° C, pH 5.5) 마지막 농도를 AA로 정량하고 물질수지에 의해 흡착된 양을 계산한 후 흡착용량 q값을 결정하였다. 크롬용액의 부피를 V, 사용한 흡착제의 양을 M, 초기농도를 C_i , 마지막 농도를 C_f 라 하면 $q(\text{mg/g}) = V \times (C_i - C_f) / (1000 \times M)$ 에 의해 계산한 후 q 와 C_f 를 plot 하여 흡착등온선을 구하였다.

간단한 stirred reactor에서 수피에 의한 카드뮴의 흡착 kinetics를 조사하기 위해 소나무와 상수리 나무의 수피 10 gram을 100 ml의 초기 농도 13 ppm 카드뮴 용액에 접촉시키면서 시간에 따른 잔존 카드뮴의 농도를 조사하였다. 또한 airlift reactor에서의 흡착 kinetics를 조사하기 위해 상수리나무 수피 30 gram을 working volume 1 liter의 airlift reactor에서 초기 농도 10 ppm 카드뮴 용액과 접촉시키면서 시간에 따른 잔존 카드뮴의 농도를 조사하였다. 한편 packed bed column에서의 운전을 위해 20 g의 상수리나무의 수피를 packed bed column (bed: 3.9 ϕ x 22 cm) 에 충전시키고 초기농도 20 ppm의 카드뮴 용액을 12ml/ min의 속도로 통과시키면서 컬럼 유출수에서의 카드뮴 농도의 시간에 따른 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착등온선

Fig. 1은 소나무와 상수리나무의 흡착등온선을 보여주고 있다. 둘다 대표적인 Langmuir type의 흡착등온선을 보여주고 있고 소나무의 경우는 최대흡착용량 7 (mg/ g of adsorbent), 그리고 상수리 나무의 경우는 최대흡착용량 8 (mg/ g of adsorbent) 을 보여주고 있어서 비교적 낮은 흡착 용량을 보여주고 있다. 하지만 수피는 버려지는 자원으로 가격이 대단히 저렴하기 때문에 낮은 흡착용량에도 불구하고 충분히 경제성이 있는 것으로 판단된다.

3.2. Stirred reactor에서 수피에 의한 카드뮴 제거

대량 시스템에 적합한 흡착접촉조를 선별하기 위해 먼저 가장 간단한 stirred reactor에서 수피에 의한 카드뮴의 흡착 kinetics를 조사하였다. Fig. 2는 소나무와 상수리 나무의 수피 10 gram을 100 ml의 초기 농도 13 ppm 카드뮴 용액에 접촉시킬 때 시간에 따른 잔존 카드뮴의 농도를 조사한 것으로 약 30분 정도에 신속히 평형에 이르는 것을 알 수 있었다. 또한 제거율은 모든 경우 다 95% 정도의 제거율을 보여주었다. 이 실험에서 수피에 의한 카드뮴의 흡착은 워낙 흡착 용량이 작기 때문에 초기농도가 10 ppm 정도의 낮은 범위에서 이루어지는 것이 바람직 함을 알 수 있고, 따라서 고농도의 카드뮴은 화학적 방법에 의해 먼저 침전시키고 용해도 때문에 남아있는 카드뮴을 수피에 의해 추가로 기준치 이하로 낮추는 전략을 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

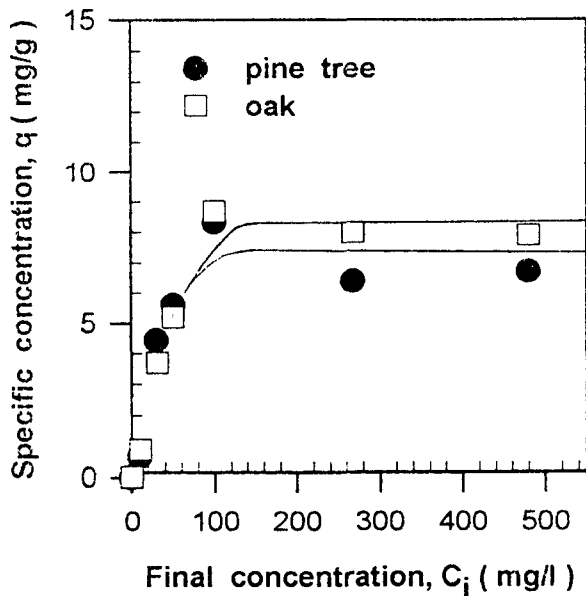


Fig 1. Adsorption isotherms of cadmium by bark (T=26°C, pH=5.5)

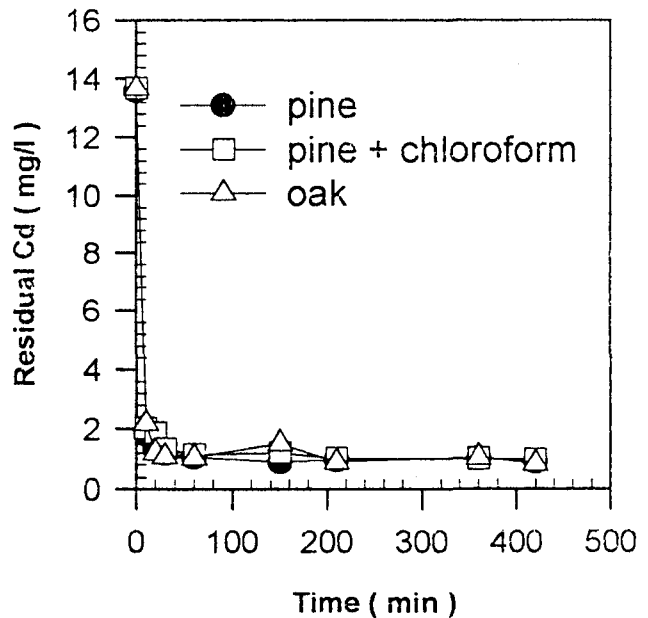


Fig 2. Adsorption kinetics of cadmium by various bark in a stirred reactor (rpm=200, T=26°C, pH=5.5)

3.3. Airlift reactor에서 수피에 의한 카드뮴 제거

앞서 기술한 airlift reactor를 이용하여 수피에 의한 카드뮴의 흡착 kinetics를 조사하였다. Fig. 3은 상수리 나무의 수피 30 gram을 1 liter의 초기 농도 10 ppm 카드뮴 용액에 접촉할 때 시간에 따른 잔존 카드뮴의 농도를 조사한 것으로 모든 경우 다 초반에 신속히 흡착되어 15분 정도면 평형에 이르는 것으로 나타났다. 이로서 airlift reactor에서는 mixing이 균일하여 오히려 stirred tank reactor보다 더 빨리 평형에 이르러 처리속도 면에서 우수함을 알 수 있었다. 또한 흡착된 수피를 그대로 사용하여 여러 cycle을 운전함으로써 안전하게 얼마나 오래동안 처리할 수 있는가를 조사하였는데 각 cycle의 제거효율을 살펴보면, 초기 cycle에서는 15분 이내에 93 % 이상 제거가 되었으며 4 cycle 반복 운전에서도 거의 같은 성능을 유지하였고 그 이상의 cycle 에서는 점점 성능이 떨어짐을 보임으로써 네 번째 cycle까지는 안전하게 사용할 수 있고 그후 부터는 환경 기준치에 따라 사용할 수 있는 cycle의 수가 결정됨을 알 수 있었다.

3.4. Packed bed column 에서의 수피에 의한 카드뮴 제거

Packed bed는 연속식으로 사용할 수 있고 reactor vessel의 부피가 적은 장점이 있기 때문에 packed bed reactor를 이용하여 수피에 의한 카드뮴의 흡착 kinetics를 조사하였다. Fig. 4은 상수리 나무의 수피 20 gram을 column에 packing 하고 초기 농도 20 ppm 카드뮴 용액을 연속식으로 column에 처리할 때 시간에 따른 출구에서의 카드뮴의 농도를 조사한 것으로 2.0 liter를 처리할 때까지는 카드뮴이 검출되지 않다가 2.5 liter 후에는 카드뮴의 농도가 1 ppm 이상으로 올라가는 breakthrough 현상이 목격되고 있다. 따라서 충전된 20 gram 의 상수리 나무 수피로 2.5 liter까지는 안전하게 처리함을 알 수 있었다.

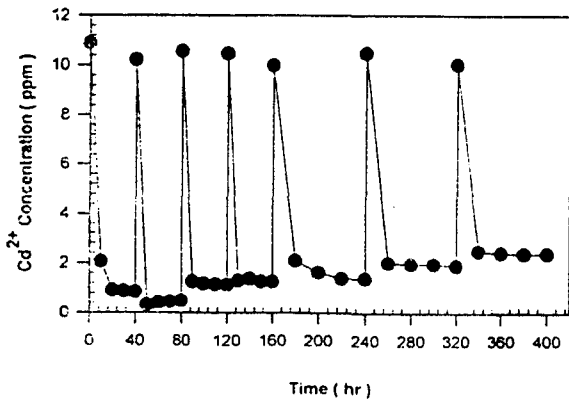


Fig 3. Adsorption kinetics of cadmium by oak in a 7 cycle batch operation with air-lift reactor

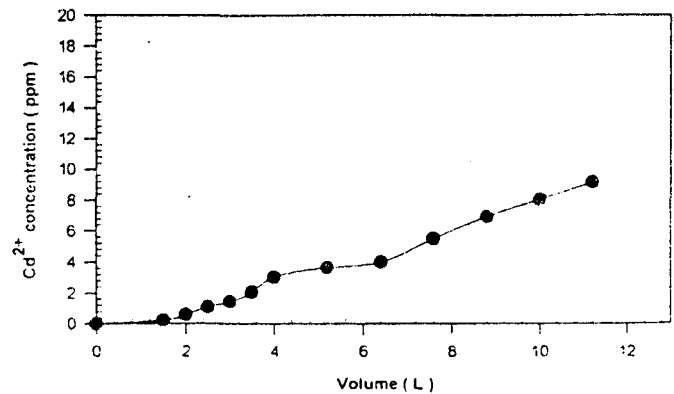


Fig 4. Adsorption kinetics of cadmium by oak in a packed bed column (Initial cd concentration : 20ppm, Flow rate : 12ml/min)

4. 결 론

산림부산물인 수피가 실용적인 카드뮴 오염수처리 시스템에 적용 가능한지 조사하고, 이를 이용하여 지하수, 하천, 폐광 갭내수 등으로 부터 오염된 카드뮴이온을 제거할 수 있는 효율적 연속식 대량 수처리 시스템의 개발에 필요한 흡착 평형 연구와 그에 따른 최적 접촉 시스템 선정을 위한 흡착 kinetics 조사를 batch stirred reactor, airlift reactor, packed bed column 등 여러 반응 시스템에서 수행하였다. 그 결과 카드뮴 흡착등온선은 두 수피 모두 Langmuir형식으로 나타났으며 소나무 수피의 최대흡착용량은 약 7 mg/g, 상수리나무 수피의 경우에는 약 8 mg/g 정도로 나타났다. Batch stirred reactor를 이용한 시스템에서 초기농도 13 ppm의 카드뮴용액이 30분 이내에 95% 이상 제거되는 효율성을 보여줌으로써 낮은 농도 범위에서 수피가 실용적인 카드뮴 오염수처리 시스템에 적용될 가능성이 큼을 알수 있었다. Airlift reactor를 이용한 시스템에서는 15분 이내에 93 % 이상 제거가 되었으며 4 cycle 반복 운전에서도 거의 같은 성능을 유지하여 4 cycle까지는 안정적으로 처리함을 알수 있었다. Packed bed column을 이용한 시스템에서는 20 g의 수피를 충전시켰을 경우 초기농도 20 ppm에서 effluent 2.5 liter 까지는 95 % 정도의 제거효율을 보여주었다. 따라서 batch stirred reactor, airlift reactor, packed bed column에서 모두 수피에 의한 카드뮴 이온의 제거가 효과적으로 수행됨을 알수 있었고 오염수의 상황에 맞는 적절한 접촉 시스템의 선정이 요구된다.

참고문헌

1. Randall J.M., Bermann R.L., and Waiss Jr. A.C., Use of bark to remove heavy metal ions from waste water solution, For. Prod. J., 24(9), 80-84 (1974).
2. Paik. K. H. and Kim. K. J., The effect of bark on heavy metal absorption, Wood Sci. & Tech. 14(4), 1-7 (1986)
3. Randall J.M., Hautala E., and Mcdonald G., Modified barks as scavengers for heavy metal ions, For. Prod. J., 26(8), 46-50 (1976).