

흡착제로서 분변토 재활용에 관한 연구

손희정 · 전성균* · 하상안**

양산대학 토목과 · 양산대학 환경안전과* · 경주대학교 환경공학과**

A study on recycling of cast as adsorbent

Hee-Jeong Son · Sung-Kyun Jeon* · Sang-Ann Ha**

*Department of Civil Engineering, yangsan college, 105-1 Myunggok-dong,
Yangsan, Kyungnam 626-740, Korea*

Dept. of Environmental & Safty system, yangsan college, 105-1 Myunggok-dong,
Yangsan, Kyungnam 626-740, Korea*

*Department of Environmental engineering, Kyungju Universty,**
Dongsam-dong, Youngdo-gu, Pusan 606-791, Korea*

Abstract

The purpose of this research is to evaluate the adsorption capacity of casts for heavy metals. The casts were excreted by earthworm, *Lumbricus rubellus*, after having eaten the paper sludge. Various batch experiments on adsorption were performed to compare cast and activated carbon. The pH increase in solution due to extractives from cast was 1.3 and the cation exchange capacity which implies adsorption capacity for solubles is greater on activated carbon than on cast. According to the results of batch experiments, the removal rates of Pb, Cu, Cd, Cr, Zn using the activated carbon and casts as adsorbent were 98%, 93%, 94%, 89%, 82% and 95%, 90%, 88%, 80%, 66%, respectively, and this removal rates were achieved less than 90 minutes. It can be said that casts is so good adsorbent as activated carbon is, although adsorption capacity of activated carbon was found to be some large than those of casts through Freundlich isotherm applied for analysis of adsorption of soluble. As a result on the experiments of isothermic adsorption from the mixed component solution in the batch, the order of preferable elements in heavy metal adsorption was found to be Pb > Cu > Cd > Cr > Zn on cast and to be Pb > Cd > Cu > Cr > Zn on activated carbon, respectively.

I. 서론

중금속에 의한 오염은 비록 그 배출량이 다른 오염물질에 비하여 미량이라고는 하나 자연계나 인체등에 축적되어 위해를 가하는 잔류성으로 인하여 이에 대한 제거방법의 연구가 절실하고 또한

활발히 연구되고 있다. 중금속의 배출원으로는 광산, 도금, 합금공장, 안료공업 등이며, 제거법으로는 침전법, 이온교환법, 활성탄 흡착법 등이 대표적이다¹⁾. 이 중 활성탄흡착법은 최근에 폐수처리 및 기타 용수처리에 가장 널리 사용되고 있다^{2,3)}. 그러나 활성탄이 고가이고 유지관리비가 많이 든다

는 단점이 있으며, 원료 및 제조방법에 따른 흡착 특성에 차이가 있으므로, 좀 더 경제적인 원료의 선택과 제조방법의 연구는 큰 의의를 갖는다고 할 수 있다⁴⁾. Friedmand⁵⁾은 농업부산물을 이용한 수은이온의 제거에 관하여 보고하였으며, Masri⁶⁾는 양모를 중금속의 흡착에 이용하였고, Randall⁷⁾는 本皮와 Peanut skin를 Vagn 과 Schierup⁸⁾은 보리짚에 CaCO₃를 처리하여 중금속 제거 실험을 행하여 상당량의 중금속이 흡착되는 것을 보고하였다. 국내에서는 김 등⁹⁾ 및 박 등¹⁰⁾에 의해서 연탄재와 활성화한 왕겨를 중금속 흡착능에 대해서 연구된 바 있다.

국내 사업장 일반폐기물의 약 13%에 달하는 유기성슬러지의 보다 경제적이고 효율적인 처리·처분을 위해 1992년 지렁이를 이용한 퇴비화 처리를 폐기물처리기술의 하나로 고시하여 이의 활용을 권장하고 있는 실정이다¹¹⁾. 지렁이가 먹이를 섭취하고 소화한 후 배설물의 형태로서 체외로 배출한 것을 분변토라 하고 이는 작은 단립상이며¹²⁾, 지렁이 먹이·환경조건에 따라 차이가 있으나 비표면적이 크고 이온치환능력이 뛰어난 다공질체로 중금속의 흡착성을 기대할 수 있다¹³⁾.

그러므로 본 연구에서는 지렁이가 제지슬러지를 먹이를 먹고 배설한 분변토를 이용하여 중금속에 대한 흡착효과를 활성탄과 비교하여 폐수중 중금속 처리의 흡착제로서 활용가능성을 평가하는 기초자료를 도출할 목적으로 수행하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

실험에 사용된 분변토는 제지슬러지에 지렁이를 사육한 후 발생한 지렁이 분변토를 분리수집하여 충분히 풍건 후 KS표준체 No.7호(2mm)를 통과하고 No.20호(0.85mm)를 통과하지 않은 입경 0.85-2mm의 것만을 취하여 사용하였다.

대조실험을 위한 흡착제로는 활성탄을 사용하였는데 시판되는 입상활성탄을 분변토와 같은 방법으로 0.85-2mm의 것만을 취하였다.

피흡착제로는 Zn분말, Cd분말, CuSO₄, Pb(NO₃)₂, K₂Cr₂O₇를 표준액 조제방법에 따라 1000mg/ℓ로

만든 후 필요농도로 희석하여 사용하였다.

2. 실험방법

(1) 용출실험

분변토의 흡수능력과 양이온교환능력 등 용출특성을 알아보기 위해 폐기물 공정시험법에 준하여 중류수를 pH 5.8-6.3으로 한 후 1:10의 비율로 200회/분, 25℃에서 4시간 용출 한 후 분취한 시료는 3500rpm으로 20분간 원심분리하여 그 상등액을 검액으로 하였다.

(2) 흡착실험

한 물질의 흡착평형 도달하는 시간과 그 양은 흡착제의 조성, 진탕속도, 온도 등에 따라 다르다. 중금속의 흡착평형 도달시간을 알아보기 위하여 분변토와 활성탄을 각각 2g씩 취해 300ml삼각플라스크에 넣고 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr를 25mg/ℓ로 희석한 단일 성분의 용액 200ml를 pH6으로 조정 한 후 가하여 150회/분, 25℃의 진탕기로 진탕하면서 15분, 30분, 60분, 90분, 120분, 150분, 180분마다 각각 10ml를 분취하여 3500rpm으로 20분간 원심분리하여 그 상등액을 검액으로 하였다.

(3) 단일성분의 등온흡착실험

분변토와 활성탄의 중금속의 흡착양상을 알아보기 위해 각 흡착제의 양을 변화시켜 흡착제 주입량에 따른 각 성분의 농도변화를 측정하고자 분변토와 활성탄을 각각 1, 2, 3, 4g 취한 각 플라스크에 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr를 25mg/ℓ로 희석한 단일 성분의 용액 200ml를 pH 6으로 조정 한 후 가하여 150회/분, 25℃의 진탕기로 3시간 진탕한 후 3500rpm으로 20분간 원심분리하여 그 상등액을 검액으로 하였고 그 결과를 Freundlich 등온흡착식으로 분석하였다.

$$\text{Freundlich isotherm} : X/M = KC^{1/n}$$

여기서,

X : 흡착제에 흡착된 피흡착물의 양(무게) [μg]

M : 흡착제의 양(무게) [g]

K : 흡착용량과 관계되는 Freundlich 흡착계수

$$[\mu\text{g/g}] \quad [l/\text{mg}]^{1/n}$$

n : 흡착강도와 관계되는 상수

C : 흡착평형시 용액속에 잔류하는 피흡착물의 농도 [mg/g]

(4) 복합성분의 등온흡착실험

분변토와 활성탄의 중금속의 상대적 흡착량을 비교하기 위해 분변토와 활성탄을 2g을 각각 300 ml 삼각플라스크에 취하고 Cu, Pb, Zn, Cd, Cr를 25mg/l로 만든 혼합용액 200ml를 pH 6으로 조정 한 후 가하여 150회/분, 25°C의 진탕기로 3시간 진탕한 후 3500rpm으로 20분간 원심분리하여 그 상등액을 검액으로 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 용출실험

폐기물 공정시험법¹⁴⁾에 준한 용출실험 상등액의 분석결과를 Table 1.과 같다.

Table 1. Physico-chemical characteristics of extractives from Cast

Item	pH	MC (%)	VS (%)	TC (%)	TKN (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)
Cast	7.1	44.5	37	21	1.1	1.2	3.2
Item	MgO (%)	CEC (me/100g)	Pb (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Zn (mg/l)
Cast	2.4	65.1	3.12	0.76	-	0.12	0.35

※ MC : Moisture content
 VS : Volatile Solid
 TC : Total Carbon
 TKN : Total Kjeldahl Nitrogen
 CEC : Cation Exchange Capacity

pH의 경우 1.2상승하였고 분변토의 양이온 교환 능력은 65.1me/100g으로서 활성탄의 185me/100g에는 못 미치나 토양의 6.27~13.06이나 연탄재의 2.53~2.87보다는 월등하여 이들에 비해서는 흡착량이 많을 것으로 예측된다. 또한 용출액의 중금속 함유량이 다소 검출된 것은 제지슬러지내에 함유되어있던 것이 일부 분변토로 배출된 것으로 분석

과정에서 원시료와 상쇄하였으며 전체 흡착량에 비해 무시할 수 있을 만큼의 양이었다.

2. 흡착실험

Fig 1, 2.는 중금속의 흡착평형에 도달하는 시간을 알아보고자 분변토와 활성탄을 각각 2g씩 취해 단일성분의 초기농도를 25mg/l로 하였을 때 15분, 30분, 60분, 90분, 120분, 150분, 180분 간격으로 교반하여 각 중금속이온의 흡착특성을 나타내었다.

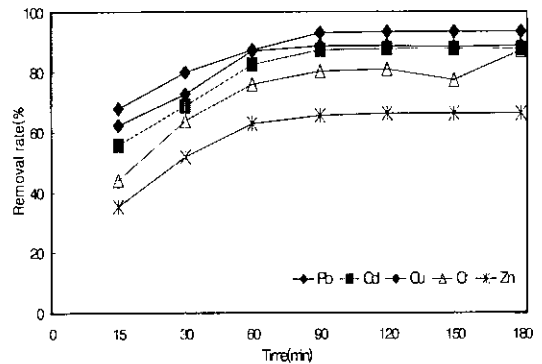


Fig. 1. Removal rate with reaction time on Cast.

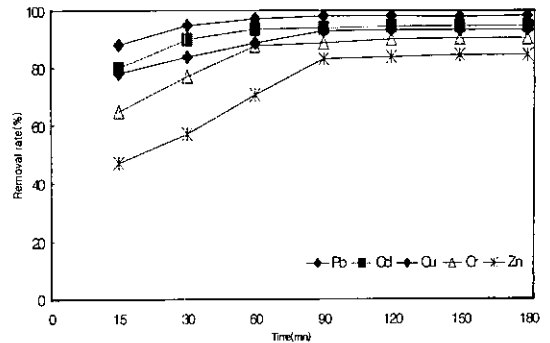


Fig. 2. Removal rate with reaction time on Activated Carbon.

그림에서와 같이 Pb, Cu, Zn, Cd, Cr의 분변토 및 활성탄에 의한 흡착은 초기 60분내에 대부분 일어나고 90분내에 평형상태에 도달하였다. 반응시간에 따른 제거효율을 보면 분변토의 경우 90분 경과 후 Pb, Cu, Cd은 95%, 90%, 88%의 양호한

결과를 얻었으나 Cr와 Zn는 각각 80%, 66%로 다소 낮았다. 활성탄의 경우에는 90분 내에 Pb, Cd, Cu, Cr 등은 각각 98%, 94%, 93%, 89%의 양호한 제거율을 얻었으나 Zn의 경우 분변토와 마찬가지로 다소 낮은 83%의 제거율을 얻었다.

분변토의 단위g당 Pb, Cu, Cd, Cr, Zn의 흡착량은 2.75, 2.5, 2.45, 2.15, 1.05mg으로 나타났으며, 활성탄 단위 g당 Pb, Cu, Cd, Cr, Zn의 흡착량은 3.2, 3, 3.1, 2.9, 2.25mg으로 나타났다. 이는 Suzuki 등¹⁵⁾이 활성탄에 대한 흡착량은 분자량이 클수록 좋다고 한 것과 일치하나 분변토의 경우 다소 차이가 있는 것은 흡착제의 비표면적이나 세공용적 그리고 용액의 pH, 흡착질의 극성과 같은 화학적 성질 등에도 영향을 받는 것으로 생각된다.

3. 단일성분의 등온흡착실험

중금속의 종류별 분변토의 흡착용량과 흡착강도를 활성탄과 비교평가하기 위해 흡착제의 양을 1g, 2g, 3g, 4g으로 변화시켜 반응시간 3시간으로 회분식 실험을 행하여 중금속이온의 농도를 측정하고 Fig. 3~Fig. 7과 같이 Freundlich 등온흡착식으로 해석하여 그 결과를 Table 2에 요약하였다.

Fig. 3~Fig. 7은 활성탄과 분변토에 대하여 흡착 평형상태에서 측정된 잔류 중금속농도를 Freundlich 등온흡착식으로 회귀분석한 결과로서 상관계수 값이 0.95 이상으로 실험결과치를 이 등온흡착식으로 해석이 가능함을 알 수 있었다.

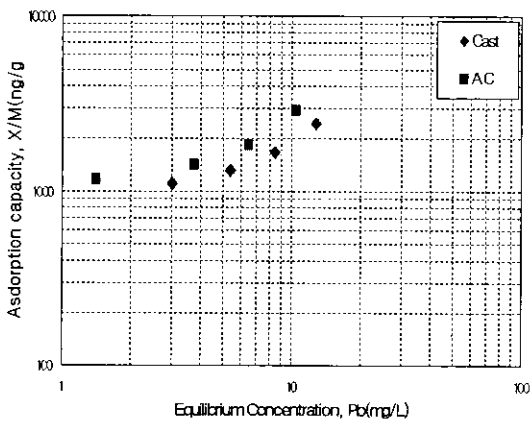


Fig. 3. Adsorption isotherms of Pb on cast and Activated carbon.

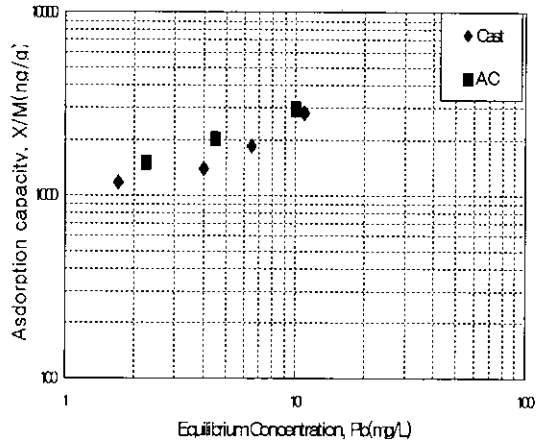


Fig. 4. Adsorption isotherms of Cu on cast and Activated carbon.

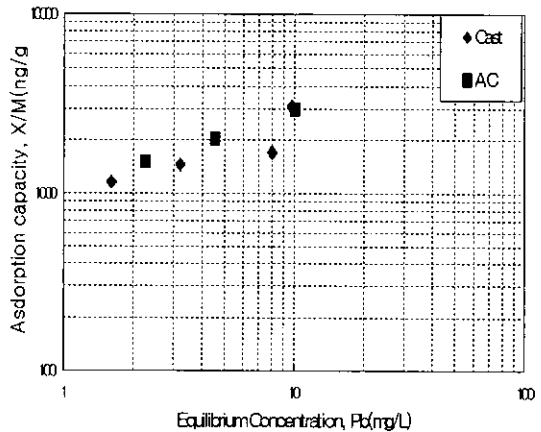


Fig. 5. Adsorption isotherms of Cd on cast and Activated carbon.

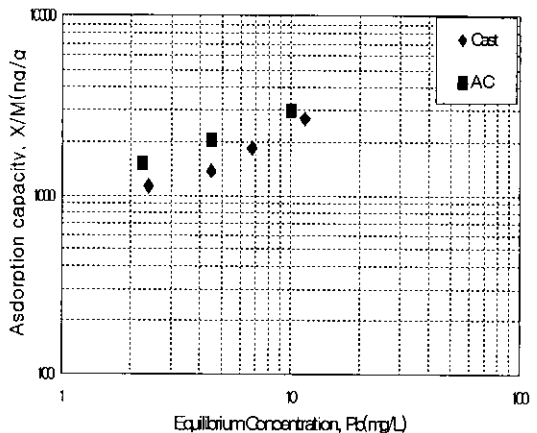


Fig. 6. Adsorption isotherms of Cr on cast and Activated carbon.

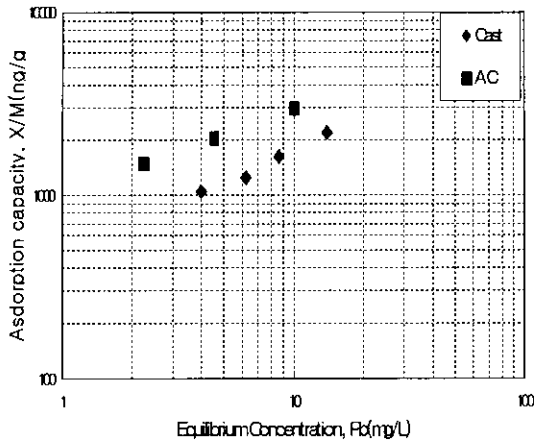


Fig. 7. Adsorption isotherms of Zn on cast and Activated carbon.

Table 2. Constants and correlation coefficients for the Freundlich adsorption equation

Item	Cast					Activated Carbon				
	Pb	Cu	Cd	Cr	Zn	Pb	Cu	Cd	Cr	Zn
K	955	571	522	320	171	1148	751	862	586	647
1/n	0.35	0.52	0.62	0.69	0.84	0.39	0.48	0.45	0.59	0.56

北川¹⁶⁾에 의하면 흡착평형은 Freundlich 등온흡착식으로 해석할 경우 1/n값이 0.1~0.5이고 K값이 클수록 흡착효율이 양호한 반면에 1/n이 2 이상이면 난흡착성 물질이라고 한다.

Table 2.는 분변토와 활성탄에 대한 본 실험결과를 회귀분석한 결과를 정리한 것이다. 이 표에서 보는 바와 같이 흡착강도와 관련되는 1/n값이 분변토의 경우 활성탄의 0.39~0.59에는 다소 못미치나 0.35~0.84로 양호한 흡착제로 평가할 수 있었다.

4. 복합성분의 등온흡착실험

여러 성분이 복합적으로 용해되어 있는 용액내에서 분변토와 활성탄의 성분별 흡착선호성향을 비교한 결과 Fig. 8.에서 보는 바와 같이 분변토의 경우 흡착의 선호도는 Pb > Cu > Cd > Cr > Zn의 순으로 나타났으나 활성탄의 경우 Pb > Cd > Cu > Cr > Zn의 순으로 나타났으며 분변토와 활

성탄의 전체흡착량은 활성탄이 더 많아 Table 1.의 CEC실험결과와 일치함을 알 수 있었다.

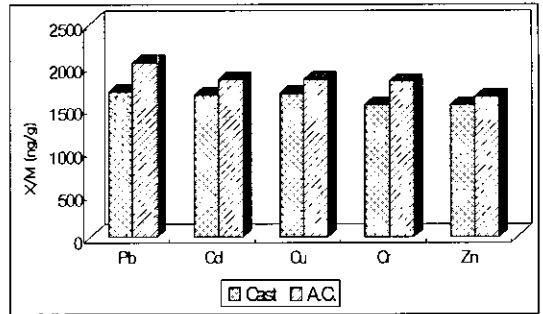


Fig. 8. Comparison of adsorption capacity of cast and activated carbon on mixed solution.

IV. 결 론

분변토를 이용하여 중금속에 대한 흡착효과를 활성탄과 비교하여 폐수중 중금속 처리의 흡착제로서 분변토의 활용가능성을 알아보려고 수행한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분변토의 용출실험에서 pH는 1.2 상승하였고 양이온교환능력은 65.1me/100g으로 활성탄을 비롯한 여러 가지 흡착제들의 양이온교환능력과 비교할 때 양호한 흡착제로 평가할 수 있었다.
2. 반응시간에 따른 제거효율은 활성탄과 분변토 모두 90분내에 평형상태에 도달하였으며, 활성탄의 경우 Pb, Cu, Cd, Cr, Zn는 각각 98%, 94%, 93%, 89%, 83%의 결과를 얻었고, 분변토의 경우에는 각각 95%, 90%, 88%, 80%, 66%의 값을 얻어 Zn을 제외한 중금속에 대한 흡착능력은 양호한 것으로 나타났다.
3. 분변토에 의한 중금속의 제거현상을 Freundlich 등온흡착식으로 해석한 결과 1/n값이 분변토의 경우 활성탄의 0.39-0.59에는 못미치나 0.35~0.84로 양호한 흡착제로 평가할 수 있었다.
4. 여러 성분이 복합적으로 용해되어 있는 용액내에서 분변토와 활성탄의 성분별 흡착선호성향을 측정된 결과 분변토는 Pb > Cu > Cd >

Cr> Zn의 순이었으며, 활성탄의 경우에는 P
b> Cd> Cu> Cr> Zn의 순으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Metcalf and Eddy : Wastewater Engineering, Vol 2, pp. 276, 1979.
2. Perry, R.H., Green, D.W. and Naloney, J.O. : Perry's Engineering Handbook, 6th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, pp.4-4-7, 16-19, 1984.
3. Schweitzer, P.A. : Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, McGraw-Hill Book., New York, pp.1-416, 3-17, 18, 1979.
4. 木村 優 : 公害 と 對策, Vol 9, pp.341, 1983.
5. M.Friedman and A.C.Waiss, Jr. : Environmental Science & Technology, Vol 6, pp. 457, 1972.
6. M.Sid Masri and M.Friedman : Jour.of Appli. Poly.Sci., Vol 18, pp. 2367, 1974.
7. J.M.Randall, E.Hautala and G.Mcdonald : Jour. of Appli. Poly.Sci., Vol 22, 1978.
8. Vagn Jahl Larsen and Hans-Henrik Schierup : The Use of Straw for removal of Heavy Metals from wastewater, J. Environ. Qual., Vol.10, No.2, pp.188-192, 1981.
9. 김규연 등 : 복토재로서 연탄재와 토양의 중금속 흡착능에 관한 기초연구, 대한환경공학회지, 16권2호, pp. 207-212, 1994.
10. 박수영등 : 연탄재를 이용한 중금속폐수의 처리", 한국폐기물학회지, 제9권 제2호, pp. 127-133, 1992.
11. 환경처 : 환경백서, 1996.
12. 고재경 : 지렁이를 이용한 환경문제의 농업적 해결, 서원출판사, 1992.
13. 최훈근 : 유기성슬러지 처리에 있어서 지렁이를 이용한 퇴비화의 슬러지 급이와 사육조건에 관한 연구, 서울시립대학교 박사학위논문, 1992.
14. 수질오염 : 폐기물공정시험법, 동화기술, 1995.
15. Suzuki, M. and Kawazoe, K., Chme. Eng. Jap., Vol 7, p346, 1974.
16. 北川 睦夫 : 活性炭 水處理技術と 管利, 日刊新聞工業社, pp. 54, 1978.