

《原著》

미생물 담체를 이용한 납 제거기작 모의를 위한 수학적 모델의 개발

서한나^{1,3} · 이민희² · 왕수균^{3*}

¹한국광해관리공단 해외협력사업단

²부경대학교 지구환경과학과

³부경대학교 에너지자원공학과

Development of a Mathematical Model for Simulating Removal Mechanisms of Heavy Metals using Biocarrier Beads

Hanna Seo^{1,3} · Minhee Lee² · Sookyun Wang^{3*}

¹Overseas Cooperation & Business Center, Mine Reclamation Corporation, Seoul, Korea

²Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Busan, Korea

³Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

ABSTRACT

Biocarrier beads with dead biomass, *Bacillus drentensis*, immobilized in polymer polysulfone were synthesized to remove heavy metals from wastewater. To identify the sorption mechanisms and theoretical nature of underlying processes, a series of batch experiments were carried out and a mathematical model was developed to quantify the biosorption of Pb(II) by the biocarrier beads. A series of mass balance equations for representing mass transfer of metal sorbents in biocarrier beads and surrounding solution were established. Major model parameters such as external mass transfer coefficient and maximum sorption capacity, etc. were determined from pseudo-first-order kinetic models and Langmuir isotherm model based on kinetic and equilibrium experimental measurements. The model simulation displays reasonable representations of experimental data and implied that the proposed model can be applied to quantitative analysis on biosorption mechanisms by porous granular beads. The simulation results also confirms that the biosorption of heavy metal by the biocarrier beads largely depended on surface adsorption

Key words : Mathematical model, Biocarrier beads, Heavy metal, Biosorption, Mass transfer

1. 서 론

납이나 구리 등 산업 폐수에서 흔히 발견되는 유해 중금속들은 인체에 유입되면 장기나 신경계에 다양한 악영향을 유발할 수 있는 심각한 독성을 내포하고 있다. 그러나 유기 오염물과는 달리 중금속 오염물질들은 생태계 내에서 쉽게 분해되지 않고 반영구적으로 잔류하기 때문에 지하환경 내에 다양한 형태로 존재하는 유해 중금속을 분리·제거하고 안전하게 처분하거나 재활용하기 위한 다양한 기법들이 지난 수십년간 연구되고 제안되어 왔다. 이러한 처리 기법 중 흡착, 침전, 여과, 이온 교환, 역삼투,

용제 추출 등 실험실에서 적용성이 입증된 물리·화학적 처리 기법들은 현장 적용에서는 낮은 처리 효율이나 높은 처리 비용 등의 문제점을 나타내는 사례가 흔하게 나타나고 있으며, 특히 상대적으로 낮은 농도의 중금속을 포함하는 폐수나 오염 지하수 처리에서는 비효율적이거나 비실용적인 것으로 보고된 바 있다(Ahalya et al., 2003). 이에 대한 유망한 대안으로 중금속 흡착능을 가진 다양한 생체물질들을 활용하여 산업 폐수나 오염된 지하수로부터 중금속을 제거하는 기술들이 연구되고 있다. 이러한 생물흡착(biosorption) 기술은 살아있는 미생물의 대사기작이나 비활성 생체물질 표면에 대한 중금속의 흡착기작을 이용

*Corresponding author : sookyun@pknu.ac.kr

원고접수일 : 2013. 4. 9 심사일 : 2013. 6. 3 게재승인일 : 2013. 6. 3

질의 및 토의 : 2013. 10. 31 까지

하여 중금속을 제거하는 방법으로, 박테리아, 균류(fungi), 조류(algae), 효모(yeasts), 해조류(seaweeds) 등 다양한 생체물질들이 중금속 흡착능을가지는 것으로 알려져 있다(Choi et al., 2009; Davis et al., 2000; Kim et al., 2009; Kapoor et al., 1999; Leusch et al., 2004; Volesky et al., 2004). 생물흡착 기술의 장점으로는 상대적으로 저비용의 생물흡착제를 이용하여 높은 제거율을 거둘 수 있을 뿐만 아니라 유해한 부산물의 발생을 최소화할 수 있으며, 제거된 중금속과 생물흡착제를 재활용할 수 있다는 점을 들 수 있다(Pamukoglu and Kargi, 2006). 그러나 생균의 반응성에 의존하는 처리기법의 경우에는 생균의 활성에 영향을 미칠 수 있는 다양한 환경 조건을 처리 현장에서 조성하고 유지하는데 많은 어려움이 따르기 때문에 현장 적용성에는 많은 한계를 나타내고 있다. 이에 비해 사균을 비롯한 다양한 비활성의 생체물질을 이용하는 생물흡착 기술은 주변 환경조건의 영향에서 상대적으로 자유로울 뿐만 아니라 저장, 적용, 재활용 등 취급과정에서의 용이함 등 많은 장점을 나타내고 있다(Bayramoglu et al., 2003; Wang et al., 2008). 이를 보다 개선하여 사균과 유기중합체를 결합하여 제조된 미생물 담체(biocarrier beads)를 활용하는 기법은 오염된 지하환경 내에서 생물흡착제의 물리적 및 화학적 안정성을 제고함으로써 산업 폐수나 오염된 지하수 내에 존재하는 다양한 화학물질들에 대한 현장 적용성을 획기적으로 개선하였다(Vegliò and Beolchini, 1997). 또한 비교적 단시간 내에 흡착 반응이 진행되기 때문에 다량의 중금속을 신속하게 제거할 수 있을 뿐만 아니라 반응이 상온에서 이루어지므로 반응환경 조성에 소요되는 비용을 최소화 할 수 있는 장점을 지니는 것으로 보고되고 있다(Gavrilescu, 2004).

다양한 생물체계의 중금속 흡착능에 비하여, 다공성 물질인 미생물 담체의 내·외부에서 진행되는 흡착기작이나 물질전달 과정에 대한 동력학적 연구 결과가 보고된 사례는 극히 제한적이다. 미생물 담체에 의한 지하수내 용존 중금속의 흡착과정은 중금속이 미생물 담체와 용액 사이의 경계층(boundary layer) 표면까지 확산되는 용액내 확산단계(bulk diffusion), 경계층을 통해 미생물 담체 표면까지 확산되는 외부확산단계(external mass transfer), 미생물 담체 공극을 통한 중금속의 내부확산단계(internal mass transfer), 미생물 담체 공극벽면에서의 중금속 흡착 단계(sorption)로 대별될 수 있다(Weber and Smith, 1987). 여기서 담체 내부로의 확산은 고체 표면에 흡착된 중금속이 고체 내부로 확산되는 표면확산(surface diffusion)과

중금속이 다공성 미생물 담체의 공극 내부에 존재하는 유체를 통하여 확산되는 공극확산(pore diffusion)을 통해 이루어진다(Crittenden et al., 1980). 따라서 미생물 담체의 흡착기작에 대한 동력학적 해석을 위해서는 내부 및 외부 물질전달과 흡착평형 등 중금속 제거와 관련된 일련의 물리·화학적 기작에 대한 수학적 고려가 선결되어야 한다.

본 연구에서는 중금속 오염 토양으로부터 분리된 토착 미생물의 기질과 유기중합체를 결합하여 제조된 미생물 담체의 중금속 제거기작을 정량적으로 규명하고 그 적용성을 평가하기 위한 수학적 모델을 개발하였다. 제안된 모델은 미생물 담체로 충전된 고정층 내의 1차원 흐름과 물질전달에 관한 지배방정식에 다공성 물질인 미생물 담체의 표면과 내부에서의 흡착과정을 수학적으로 표현하기 위한 외부 및 내부물질전달을 함께 고려하였다. 모델 적용에 필요한 반응속도계수는 미생물 담체의 중금속 흡착능을 규명하기 위하여 수행된 평형 및 비평형 배치 실험의 결과로부터 도출하였다. 개발된 수학적 모델을 배치 및 컬럼 실험에 적용하여 중금속의 성장과 거동을 모의하기 위한 수치 실험을 수행하였으며, 모의 결과를 통하여 미생물 담체를 이용한 중금속 제거 기작의 과정과 처리 효율을 정량적으로 규명하고자 하였다.

2. 미생물 담체

2.1. 미생물 담체의 제조

본 연구에서 제시하는 수학적 모델을 활용하여 지하수내 용존 중금속의 흡착제거기작을 모의하고자 하는 미생물 담체는 대구광역시 일원의 유류 및 중금속 오염 지역의 토양으로부터 동정분리하여 *Bacillus* sp. B1으로 명명된 *Bacillus* 속의 토착미생물로 제조되었다(Lee et al., 2010). 선별된 균주를 대량 배양 → 원심분리 → 동결건조 → 멸균의 과정을 거쳐 미생물 담체의 흡착제로 사용할 사균을 획득하고, 담체의 고정체로는 고온과 산·염기성 조건에서 안정적일 뿐만 아니라 경제적이고 취급이 용이한 polysulfone을 사용하였다(Beolchini et al., 2003). 미생물 담체의 제조과정은 Lee et al.(2010)에 자세히 보고된 바 있다. 제조된 담체는 Fig. 1a에 나타난 바와 같이 옅은 노랑색을 띤 흰색의 구형 입자로서 반지름은 대략 2 mm 내외였고, 밀도는 0.288 g/cm³으로 측정되었다. SEM(Hitachi, S-2700) 영상으로 살펴본 담체의 표면은 거친 반점들이 표면 전체에 걸쳐 불규칙적으로 산재하고 있는 모습이었으며(Fig. 1b), 담체의 내부는 고도의 다공성 구조를 나타내고 있었으나 중심부로 갈수록 비교적 큰

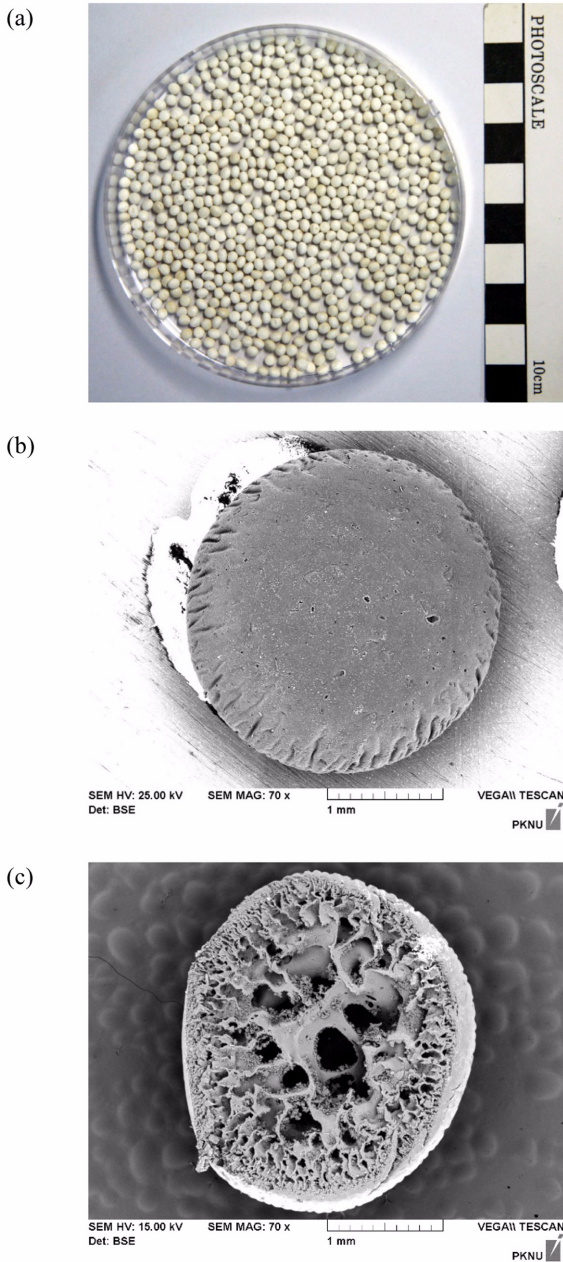


Fig. 1. Biocarrier beads prepared by immobilization of dead biomass in polysulfone matrix (a); SEM images of a biocarrier bead ($\times 70$): (b) surface and (c) cross-section.

공극들로 이루어진 것으로 나타났다(Fig. 1c). 이러한 담체의 구조는 중금속 이온들이 흡착할 수 있는 표면적을 최대화할 수 있으므로 흡착제로서 유리한 조건을 갖춘 것으로 판단되었다.

2.2. 미생물 담체의 흡착특성

용존 중금속 제거를 위한 미생물 담체의 흡착특성을 규명하기 위하여 대표적인 중금속 오염물질인 납에 대한 평

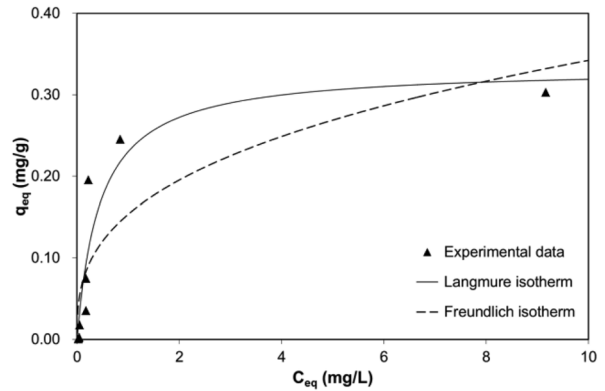


Fig. 2. Equilibrium isotherms of Pb(II) on immobilized biomass biocarrier beads. Conditions: bead size of 2 mm in diameter, bead dose of 2 g in 50 mL, 20°C.

형 및 비평형 흡착실험을 수행하였다. 평형실험에서는 0.01~100 mg/L 농도의 납수용액 50 mL에 *Bacillus* sp. B1 5%로 제조한 미생물 담체 2 g을 첨가하여 항온진탕기에서 120 rpm으로 24시간 진탕한 후 용액을 여과·분리하여 여액에 남은 납의 농도를 ICP/OES(PerkinElmer, Optima 7000DV)로 분석하였다. 비평형실험에서도 동일한 방법을 적용하여 10 mg/L의 납수용액에서 최대 1,440분까지 흡착에 의한 수용액에서의 이온농도 변화를 측정하였다.

평형흡착실험의 결과는 흡착제와 흡착질간의 평형흡착 관계를 나타내는 등온흡착식 중 가장일반적으로 적용되는 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식을 사용하여 분석을 수행하였다.

$$\text{Langmuir 등온식} : q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 등온식} : q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

여기서 q_{eq} 와 C_{eq} 는 평형상태에서의 흡착농도 [MM^{-1}]와 용존농도 [ML^{-3}], q_{max} 는 최대흡착용량 [MM^{-1}], K_L 은 Langmuir 상수 [L^3M^{-1}]이며, K_F [$(L^3M^{-1})^{1/n}$]와 n [MM^{-1}]은 Freundlich 상수로 각각 흡착용량과 강도를 나타낸다. 평형흡착실험의 결과를 각 식에 적용한 결과는 Fig. 2에 나타내었고, 비선형 회귀분석을 통해 산출한 등온흡착상수와 상관계수는 Table 1과 같다. 흡착실험의 결과와 등온흡착식의 일치도를 나타내는 상관계수를 비교하면 Langmuir 등온식이 Freundlich 등온식에 비하여 미생물 담체에 의한 납이온의 흡착평형관계를 표현하는데 보다 적절한 것으로 판단되었다(Seo et al., 2013).

시간에 따른 흡착량의 변화 실험의 결과는 1차와 2차의 속도식으로 표현되는 일반적인 속도반응식을 적용하여 분

Table 1. Adsorption isotherm parameters for lead biosorption by biomass-immobilized biocarrier beads

Isotherm parameters			R^2
Langmuir isotherm model	$q_{max} = 0.33 \text{ mg/g}$	$K_L = 2.23 \text{ cm}^3/\text{g}$	0.87
Freundlich isotherm model	$K_F = 0.1535 \text{ (L/mg)}^{1/n}$	$n = 2.8716$	0.71

Table 2. Kinetic parameters for lead biosorption by biomass-immobilized biocarrier beads

Kinetic parameters			R^2
Pseudo-first-order kinetic model	$k_{1,ad} = 0.0018 \text{ /hr}$	$q_{eq} = 0.18 \text{ mg/g}$	0.96
Pseudo-second-order kinetic model	$k_{2,ad} = 0.0177 \text{ g/mg} \cdot \text{hr}$	$q_{eq} = 0.19 \text{ mg/g}$	0.90

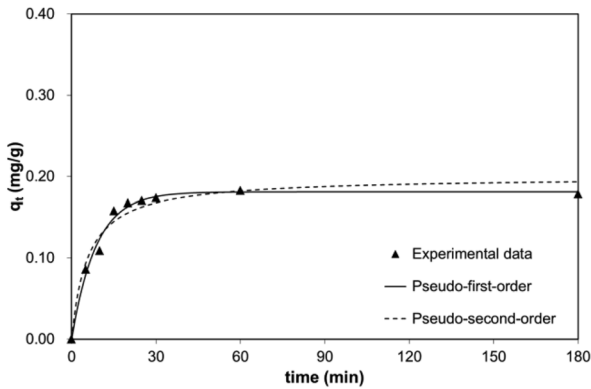


Fig. 3. Biosorption kinetics of Pb(II) on immobilized biomass biocarrier beads. Conditions: bead size of 2 mm in diameter, bead dose of 2 g in 50 mL, 20°C.

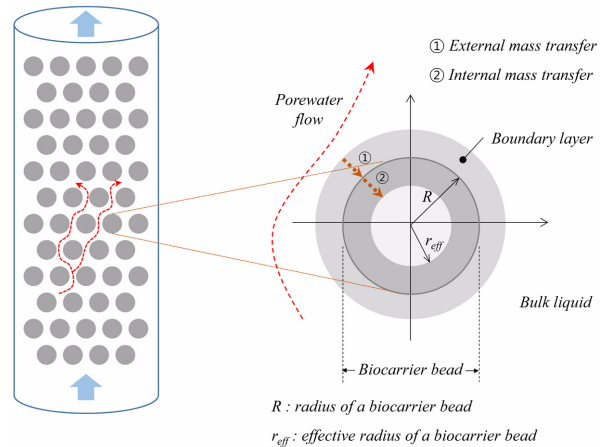


Fig. 4. Conceptual diagrams for configuration and mass transfer mechanisms in biocarrier beads of proposed model.

석하였다(Redlich and Peterson, 1959).

유사 1차 속도반응식 : $q_t = q_{eq}(1 - \exp(-k_{1,ad}t))$ (3)

유사 2차 속도반응식 : $q_t = \frac{q_{eq}^2 k_{2,ad} t}{1 + q_{eq} k_{2,ad} t}$ (4)

여기서 q_t 는 미생물 담체에 흡착된 중금속의 농도[MM⁻¹], $k_{1,ad}$ [T⁻¹]와 $k_{2,ad}$ [MM⁻¹T⁻¹]는 각각 1차 및 2차 속도상수, t 는 접촉시간 [T]이다. 비평형흡착실험의 결과를 두 반응속도식에 적용한 결과는 Fig. 3에 나타내었고, 비선형 회귀분석을 통해 산출한 속도상수와 상관계수는 Table 2와 같다. 실험의 결과는 접촉시간이 경과함에 따라 담체에 의해 흡착제거된 중금속의 농도가 증가하다 일정한 값에 도달하는 것으로 나타났다. 상관계수비교에 의하면 두 반응식 모두 미생물 담체에 의한 납이온의 흡착반응을 잘 표현하고 있으나, 유사 1차 반응식이 상대적으로 우수한 것으로 나타났다. 이러한 평형 및 비평형실험의 분석 결과는 모델 개발과정에서 적절한 수학적 표현 기법의 선정과 그에 수반되는 모델계수의 산정에 적용되었다.

3. 수학적 모델의 개발

3.1. 모델 개발을 위한 미생물 담체의 개념화

본 연구에서는 미생물 담체로 구성된 고정층 내에서 이루어지는 중금속 오염물질의 제거과정 및 효율을 모의하기 위한 수학적 모델을 제시하였으며, 모델 개발에 적용된 모델화 개념은 Fig. 4에 나타난 바와 같다. 고정층 내 물질 이동은 공극수의 흐름에 따른 이류(advection)와 수리분산(hydrodynamic dispersion)기작에 의해 이루어지며, 액상에 용해되어 거동하는 중금속 이온의 일부는 미생물 담체로 이동한다. 이 때 공극수와 미생물 담체의 표면 사이에는 경계층이 존재하며, 경계층 내·외부의 농도경사에 따라 발생하는 확산기작에 의해 물질이 전달되는 것으로 수용액으로부터 담체로의 물질이동을 정의하였다. 담체 표면에 도달한 중금속 이온은 다시 담체 내부의 미소공극 내 농도경사를 따라 내부로 확산되며 흡착되는데, 이 때 Fig. 1(c)에 나타난 담체의 내부 구조를 고려하여 표면으로부터 일정한 두께-유효반경, r_{eff} -까지만 물질이동과 흡착이 이루어지는 공극구조가 존재한다고 가정하였다. 담체 내

부의 중금속은 모두 흡착된 것으로 고려하였으며, 미생물 담체의 물리적 제원과 평형흡착실험의 결과로부터 산정되는 단일 담체의 최대흡착농도를 고려하여 가정된 유효반경을 모델에 적용하므로써 담체와 고정층에서의 중금속 흡착능이 실험결과와 같이 유지되도록 하였다. 본 연구에서는 이러한 모델 개념을 수학적으로 구현하기 위하여 고정층 내 중금속의 이류-수리분산 거동과 미생물 담체 표면으로부터 내부로의 확산거동에 대한 지배방정식을 수립하였다. 두 대상영역을 공간적으로 연결하는 경계층에서의 물질수지를 통하여 두 지배방정식을 연계하고, 이를 순차적으로 계산하였다. 수학적 모델의 수립과 계산은 MATLAB을 사용하여 구현하고, 전체 모델영역 내 중금속의 성상과 분포에 대한 모의를 수행하였다.

3.2. 고정층 내 중금속 거동에 관한 물질수지식

본 모델에서는 고정층 내 중금속의 분포와 거동을 수학적으로 표현하기 위하여 고정층과 고정층 내부에 충전된 구형의 미생물 담체는 물로 포화되어 있으며, 등방성이며 균질하다고 가정하였으며, 고정층을 통과하는 용존 중금속의 거동은 1차원 이류, 분산, 확산 기작에 의해 이루어진다고 가정하였다. 이러한 가정들을 기반으로 수립된 고정층 내 용존 중금속의 성상과 거동을 지배하는 물질평형 방정식은 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{hd} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_p \left(\frac{1 - \epsilon_B}{\epsilon_B} \right) \frac{\partial q_t}{\partial t} \tag{5}$$

여기서 C 는 액상에서 중금속의 용존농도[ML^{-3}], D_{hd} 는 수리분산계수[L^2T^{-1}], v 는 평균선형유속[LT^{-1}]이다. ρ_p 는 미생물 담체의 밀도[ML^{-3}]이며, ϵ_B 는 고정층 내 공극률로, $(1 - \epsilon_B)/\epsilon_B$ 는 담체와 액상의 상비(phase ratio)를 의미한다. 식 (5)의 우변 마지막 항은 단위부피의 고정층을 이루는 미생물 담체의 표면과 내부에 흡착되는 중금속의 제거율을 나타낸다. 흡착제거율이 액상과 미생물 담체 표면간의 농도차와 미생물 담체의 외부표면적에 비례한다고 가정하면, 단일 담체에 대한 중금속의 흡착제거율, $\partial q_t / \partial t$,은 식 (6)과 같은 반응속도식으로 표현될 수 있다.

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_f A_s (C - C_s) \tag{6}$$

여기서, k_f 는 외부물질전달계수[LT^{-1}]로서, 고정층 공극내 액상과 담체 사이 경계층에서의 물질이동의 저항을 의미하며, A_s 는 단위질량의 미생물 담체의 외부표면적[L^2M^{-1}], C_s 는 미생물 담체의 표면에서 중금속의 용존농도[ML^{-3}]이

다. 따라서, 식 (6)을 고정층 내 용존 중금속에 대한 지배 방정식 (5)에 대입하면 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{hd} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_p k_f A_s \left(\frac{1 - \epsilon_B}{\epsilon_B} \right) (C - C_s) \tag{7}$$

식 (7)의 지배방정식을 통하여 고정층 내 중금속의 시·공간적 분포와 변화를 계산하기 위해서는 임의의 공간과 시간에서 단일 미생물 담체에서의 중금속 농도분포와 고정층 공극 내 액상으로부터 담체로의 물질전달율에 대한 정보가 필요하며, 이는 미생물 담체 표면 및 내부에서의 중금속 거동과 분포에 관한 물질수지식으로부터 도출될 수 있다. 단, 본 모델에서 고려하는 모델링 영역은 포화된 고정층과 미생물 담체로 국한되며, 온도, pH, 함수율 등 환경인자가 흡착제거기작에 미치는 영향은 고려되지 않았다.

3.3. 미생물 담체 표면 및 내부에서의 중금속 거동에 관한 물질수지식

본 연구에서 제시하는 수학적 모델에서 미생물 담체에 대한 중금속 이온의 거동은 외부 및 내부물질전달로 구분하여 고려하였으며, 고정층 내 액상과 미생물 담체 표면 간 물질이동은 경계층을 통한 분자확산을, 담체 내부로의 거동은 담체의 내부 확산에 주요한 영향을 미치는 표면확산을 각각의 유일한 확산기작으로 표현하였다(Crittenden et al., 1980).

3.3.1. 미생물 담체 표면으로의 외부물질전달식

외부물질전달계수, k_f 는 고정층 공극 내 액상으로부터 담체 표면 사이의 경계층을 통과하는 중금속의 물질전달율이 담체상에서의 중금속 흡착제거율과 같다. 즉, 액상으로부터 유입되는 중금속은 모두 담체상으로 흡착된다는 가정으로부터 산정할 수 있다(Apiratikul and Pavasant, 2008). 이러한 가정으로부터 단일 담체에 대한 중금속 흡착율을 외부물질전달로 표현한 식 (2)에 반응 초기 $t=0$ 에서 $C_s=0$ 임을 적용하면 식 (8)과 같이 정리될 수 있다.

$$\left. \frac{dq_t}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = k_f A_s (C - C_s) \Big|_{C_s \rightarrow 0} = k_f A_s C \tag{8}$$

또한 단일 담체에 대한 중금속의 흡착제거율은 비평형 상 실험 결과에 대한 정량적 분석을 통하여 도출될 수도 있는데, 앞서 설명된 유사 1차 반응속도식에 반응 초기의 조건($t=0 \rightarrow q_t=0$)을 적용하면, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\left. \frac{dq_t}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = k_{1,ad}(q_{eq} - q_t) \Big|_{q_t \rightarrow 0} = k_{1,ad}q_{eq} \quad (9)$$

그리고 식 (8)과 (9)를 연계하면 외부물질전달계수, k_f 를 산정하기 위한 식을 도출할 수 있다.

$$k_f = \frac{\rho_p k_{1,ad} q_{eq} R}{3C} \quad (10)$$

여기서 R 은 미생물 담체의 반지름[L]이다.

3.3.2. 미생물 담체 내부의 물질수지식

미생물 담체 내부에서 물질의 확산과정은 흡착기작을 정의하는 중요한 요소이다. 담체 내부에서의 확산과정에서 표면확산은 공극확산에 비하여 기여도가 20배 이상이며, 공극확산의 기여도는 전체 내부확산의 최대 20% 정도이고 일반적으로는 10% 미만인 것으로 보고되고 있다 (Komiyama and Smith, 1974). 따라서 본 모델에서는 표면확산을 미생물 담체 내부로의 물질전달 과정을 지배하는 유일한 확산기작으로 고려하였다. 표면확산모델은 흡착이 담체 내부구조의 표면에서 발생하고, 이어 공극벽면을 따라 형성된 농도경사에 의하여 흡착물질의 내부확산이 일어난다고 가정하는데, 담체 내부의 확산과정에서 발생하는 물질전달저항은 미생물 담체를 균일한 다공성 매체로 고려하여 담체 내부 전체에 걸쳐 일정한 값을 가지는 확산계수를 적용하여 표현하였다. 미생물 담체 내부의 물질확산현상은 공극벽면을 따라 형성되는 중금속의 흡착농도경사를 확산의 구동력으로 발생하므로, 이를 Fick's law를 적용하여 표현하면 다음 식 (11)과 같이 나타낼 수 있다(Ganguly et al., 1998; Sperlich et al., 2008).

$$\left. \frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{\partial(F \cdot A)}{\partial V_p} \right|_r = \frac{\partial \left(D_s \frac{\partial q_r}{\partial r} \cdot 4\pi r^2 \right)}{\partial \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \right)} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_r}{\partial r} \right) \quad (11)$$

여기서, q_r 은 미생물 담체 내 임의지점에서의 중금속 흡착농도[MM⁻¹], F 는 미생물 담체 내부로 유입되는 중금속의 질량유량[ML⁻²T⁻¹], A 와 V_p 는 각각 단일 미생물 담체의 표면적[L²] 과 부피[L³], D_s 는 표면확산계수[L²T⁻¹], r 은 미생물 담체의 중심으로부터 담체 내부 임의지점까지의 거리[L]이다. 식 (11)을 수치적으로 계산하는데 필요한 미생물 담체 표면과 내부 모델링 영역에서의 경계 및 초기 조건은 다음과 같다.

$$q_r(t,r) = 0 \quad \text{at all } r, \text{ for all } t \quad (12)$$

$$k_f(C - C_s) = D_s \rho_p \frac{\partial q_r(t,r)}{\partial r} \quad \text{at } r = R, \text{ for all } t \quad (13)$$

$$\frac{\partial q_r(t,r)}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = r_{eff}, \text{ for all } t \quad (14)$$

식 (12)~(14)를 식 (11)에 적용하여 계산된 담체 내부의 농도분포로부터 단일 담체의 표면과 내부 유효흡착영역에 걸쳐 분포하는 중금속의 흡착농도는 식 (15)과 같이 계산될 수 있다.

$$q_t = \frac{m_c}{m_{bead}} = \frac{\int_{r_{eff}}^R q_r \rho_p \cdot 4\pi r^2 dr}{\rho_p \cdot \frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R^3} \int_{r_{eff}}^R q_r r^2 dr \quad (15)$$

여기서, m_{bead} 와 m_c 는 각각 단일 담체의 질량[M]과 단일 담체의 표면과 내부에 흡착된 중금속의 총질량[M]이다.

3.3.3. 미생물 담체 표면에서의 평형흡착식

미생물 담체 표면으로의 외부물질전달식과 담체 내부의 물질수지식은 대상영역의 공간적인 경계에 해당하는 담체 표면에서의 용존농도와 흡착농도간의 관계를 정의함으로써 연계될 수 있다. 본 모델에서는 미생물 담체의 표면에서 Langmuir 등온식을 따르는 국부적 평형흡착(local equilibrium sorption)이 발생한다고 가정하고 흡착평형실험에서 도출된 계수들을 적용하여 담체 표면에서의 용존 및 흡착농도를 표현하였다

$$q_s = \frac{q_{max} K_L C_s}{1 + K_L C_s} \rightarrow C_s = \frac{q_s}{(q_{max} - q_s) K_L} \quad (16)$$

여기서 q_s 는 담체 표면에서의 흡착농도[MM⁻¹]로서, 식 (11)로부터 계산되는 담체 내부의 흡착농도 분포로부터 담체 표면 ($r = R$)에서의 q_r 값으로 정의된다.

3.3.4. 미생물 담체의 중금속 제거율

미생물 담체로 충전된 고정층의 중금속 제거율은 단위 시간 동안 고정층 내로 유입되는 중금속의 질량에 대한 흡착 · 축적되는 질량의 비로 정의할 수 있다. 고정층 내에 축적되는 중금속의 질량은 유입질량과 유출질량의 차이로 산출될 수 있으며, 이는 고정층의 입구와 출구에서 측정되는 중금속의 용존농도와 유량으로 표현될 수 있으므로 미생물 담체에 의한 중금속의 제거효율은 식 (17)과 같이 산정된다. 이 때 담체에 흡착되지 않은 채 고정층 내 공극수에 용존되어 있는 중금속은 주입 초기를 제외하

Table 3. Model input parameters for numerical experiments

Parameter	Value	
For batch simulations		
Initial dissolved concentration of lead in the bulk liquid, C_{in}	10	mg/L
Radius of a biocarrier bead, R	0.1	cm
Effective radius of a biocarrier bead, r_{eff}	0.075	cm
Particle density of a biocarrier bead, ρ_p	0.29	g/cm ³
Langmuir sorption constants, K_L	2.23	cm ³ /g
q_{max}	0.33	mg/g
Pseudo-1 st order kinetic parameters, $k_{1,ad}$	0.12	1/hr
q_{eq}	0.18	mg/g
Surface diffusivity, D_s	4.9×10^{-4}	cm ² /hr
For column simulations		
Average linear velocity of flow, v	5.0	m/hr
Hydrodynamic dispersion coefficient, D_{hd}	6.9×10^{-5}	m ² /hr
Porosity	0.37	

고는 그 비중이 상대적으로 크지 않으므로 고정층 내에 축적된 일부로 고려하였다.

$$removal\ efficiency = \frac{\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}}{\dot{m}_{in}} \Bigg|_{\Delta t} = \frac{C_{in}(t) - C_{out}(t)}{C_{in}(t)} \Bigg|_{\Delta t} \quad (17)$$

여기서 \dot{m}_{in} 과 \dot{m}_{out} 은 각각 유입 및 유출질량유량[MT⁻¹], C_{in} 과 C_{out} 은 각각 유입 및 유출농도[ML⁻³]이다. 주입초기부터 고정층 내부가 포화되어 있다고 가정하였으므로 유량은 시간에 대해 유입 및 유출부에서 모두 일정한 것으로 고려하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. 배치실험의 적용과 모델의 검증

본 연구에서 개발된 수학적 모델의 검증을 위하여 미생물 담체의 중금속 제거능 규명을 위해 수행된 비평형 흡착실험에 모델을 적용하고 각각의 결과를 비교하였다. 적용된 모델계수는 Table 3에 나타난 바와 같으며, 여기서 외부물질전달계수, k_f 는 비평형 흡착실험으로부터 도출된 유사 1차 속도반응식의 계수(Table 2)를 식 (10)에 적용하여 독립적으로 계산된 값을 적용하였다(Apiratikul and Pavasant, 2008). Fig. 5는 초기농도가 10 mL인 납수용액에서 수행된 비평형 흡착실험에서 도출된 단일 담체 내 납이온 흡착농도의 시간적 변화와 이에 대한 모델의 모의 결과를 비교한 것이다. 비평형 실험과 모델 모의의 결과는 모두 접촉시간의 경과에 따라 납이온이 미생물 담체의 표면과 내부에 흡착되어 총흡착농도가 증가하다 평형 농도에 도달하는 일반적인 경향을 잘 나타내고 있는데

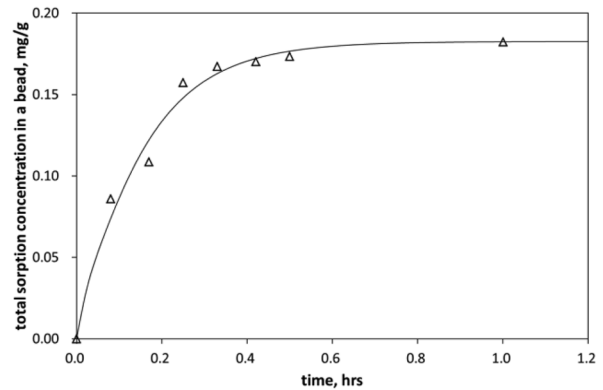


Fig. 5. Comparison of model simulation to results of from batch experiments for sorption kinetics of lead by biocarrier beads.

(Ganguly et al., 1998; Lin and Wu, 2001), 모의 결과와 실험 결과간 상관계수 R^2 는 0.96으로 본 연구에서 개발된 모델이 실험의 결과를 매우 우수하게 재현하고 있는 것으로 판단되었다. 일반적으로 담체에 의한 중금속 이온의 흡착과정은 두 단계로 나누어 진행된다. 초기 단계에서는 액상의 용존 이온들이 경계층을 통해 확산 유입되어 담체 표면의 풍부한 흡착지점에 빠르게 흡착된다. 모델의 모의 결과에 의하면 전체 흡착량의 96.7%가 반응 초기 30분 이내에 이루어지며, 담체가 포화상태에 다다름에 따라 흡착은 점차 느리게 진행되는 것으로 나타났다. 이러한 말기 단계에서는 담체 표면의 잔여흡착지점들이 완전히 채워지고, 중금속 이온들이 담체의 내부로 확산됨에 따라 내부의 공극벽에 대한 흡착이 점차적으로 이루어진다. 이 단계까지 전체 흡착량의 99%가 반응시간 40분 이내에 이루어진 것으로 나타났다. 이러한 빠른 진행은 미세

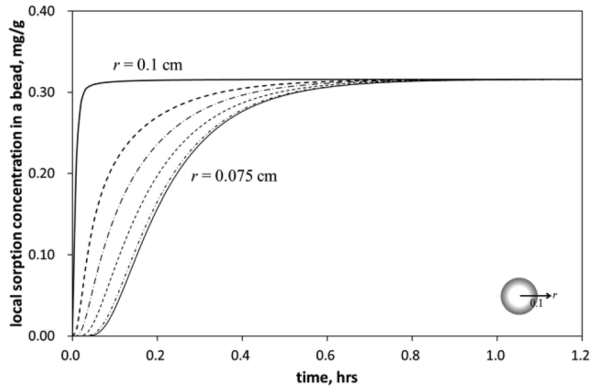


Fig. 6. Simulated profiles of total sorption concentration in a biocarrier bead from numerical batch experiments.

공극을 통한 담체 내부로의 확산이 일반적으로 매우 느리게 진행되는 과정임을 고려할 때 미생물 담체에 대한 중금속 흡착 제거에서 표면흡착과 표면에서 가까운 얇은 두께의 담체 내부에서의 흡착이 차지하는 비중이 지대하다는 것을 암시한다. 따라서 미생물 담체의 흡착능을 제고하기 위해서는 담체 내부의 구조를 보다 치밀하게 구성함으로써 담체 내부의 흡착 지점을 확대하고 내부 흡착이 기여하는 비중을 늘릴 수 있는 제조 공정의 개선이 필요할 것으로 판단된다.

액상에 용존하는 납이온은 경계층 내 농도경사에 따라 담체 표면을 향해 확산이동하고, 담체의 표면에서부터 흡착되기 시작한다. 미생물 담체의 표면과 내부에 흡착된 중금속에 대한 국부흡착농도의 시간적인 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 담체의 표면은 반응 10분 이내에 포화 수준에 도달하고 표면에 도달한 납이온의 일부는 미세공극을 따라 다시 담체의 내부로 이동하면서 흡착되는데, Fig. 6은 담체의 표면과 내부로 납이온이 이동하면서 국부적으로 흡착농도가 연속적으로 증가되는 현상을 잘 나타내주고 있다. 반응 후 약 1시간이 경과하면 담체의 유효두께 내부가 완전히 납이온으로 포화되어 더 이상의 흡착능을 지니지 못하게 되면서 경계층 내의 농도경사가 사라지고 수용액으로부터 담체로의 물질이동도 일어나지 않게된다. Fig. 7은 시간의 경과에 따른 미생물 담체 내부의 국부흡착농도의 변화를 나타낸 것이다. 반응 초기 담체 내부에 형성된 흡착농도의 경사에 따라 담체의 표면으로부터 내부로의 내부확산이 일어나고 이를 통해 이동한 납이온이 내부공극구조에 흡착되면서 흡착농도가 증가하는데 이러한 증가는 담체의 내부가 최대흡착용량까지 포화될 때까지 일어난다.

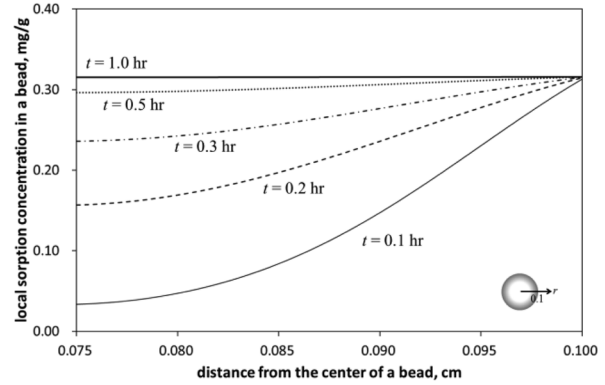


Fig. 7. Simulated profiles of local sorption concentration in a biocarrier bead from numerical batch experiments.

4.2. 1차원 컬럼실험의 적용

비평형 배치실험 모의에서 나타난 모델의 적용성을 바탕으로 미생물 담체로 충전된 가상의 1차원 컬럼 내를 유도하는 납수용액의 농도분포와 흡착제거효율 예측을 위한 수치실험을 수행하였다. 미생물 담체의 제원과 흡착능에 관한 모델계수는 배치실험으로 도출된 값을 적용하였으며, 가상의 수치실험을 위해 가정된 고정층의 제원과 거동에 관한 모델계수는 Table 3에 나타난 바와 같다. Fig. 8은 고정층 내 납수용액 주입 1시간 후에 나타난 고정층 내 납이온의 용존농도와 서로 다른 위치에 존재하는 단일 담체 내부의 총흡착농도의 분포를 나타낸 것이다. 컬럼 내로 유입된 10 mg/L 농도의 납수용액은 고정층 내부의 공극을 따라 이송 및 분산에 의해 거동하면서 점차로 주변 미생물 담체에 의한 흡착으로 용존 농도가 감소하게 된다. 지속적인 납수용액의 유입과 미생물 담체 내의 납이온 축적으로 인하여 유입부부터 점차로 담체의 흡착능이 포화상태에 이르게 되고 파과곡선(breakthrough curve)으로 표현되는 용존농도의 분포가 하류부로 진행된다. 이 때 유입 1시간 이후 파과곡선의 진행속도는 흡착되지않는 보존성 물질의 경우에 비하여 약 1/10 정도로 감소한 것으로 나타났다. 액상으로부터 배제된 납 이온은 미생물 담체 내에 흡착되는데, 담체 표면과 내부에 축적된 납 이온의 양은 총흡착농도의 증가로 나타난다. 유입농도가 그대로 유지되는 유입부에서는 배치실험에서 나타난 바와 같이 매우 짧은 시간 내에 담체 유효두께 안의 모든 흡착지점이 납이온으로 포화되며, 하류부에 위치하는 담체일수록 액상에서의 용존농도가 낮고 반응시간 또한 늦어지게 되므로 총흡착농도의 증가와 담체 흡착능의 포화에 더 오랜 시간이 소요된다.

Fig. 9는 제반 조건을 고정한 상태에서 미생물 담체의

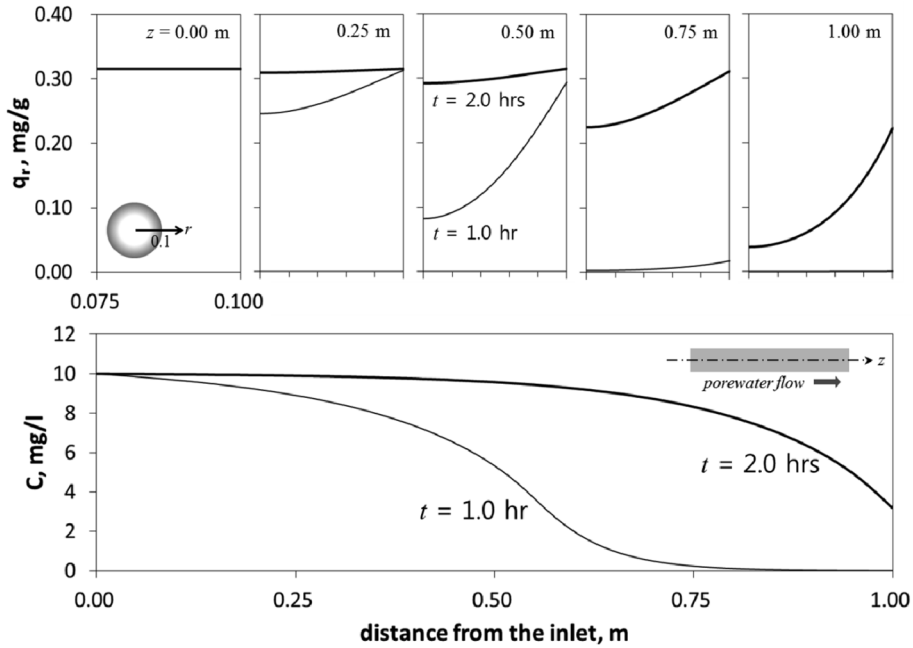


Fig. 8. Simulated profiles of dissolved concentration in a column ($z = 100$ cm) and local sorption concentration in biocarrier beads at different positions from numerical column experiments.

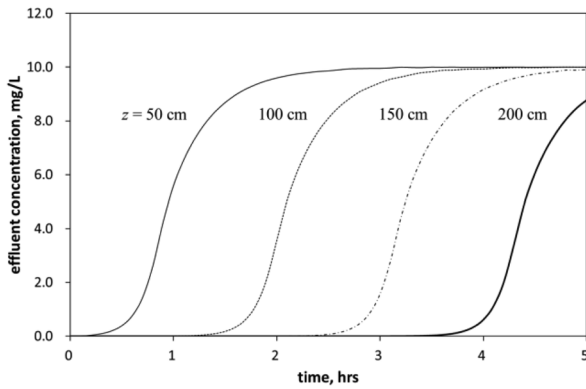


Fig. 9. Simulated profiles of effluent concentrations of biocarrier bead columns with different lengths.

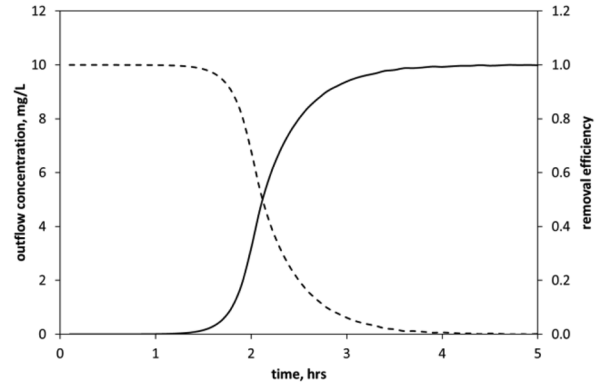


Fig. 10. Simulated profiles of effluent concentration (dotted line) and removal efficiency (solid line) of biocarrier bead columns with a length of 100 cm.

충진 길이를 각각 50, 100, 150, 200 cm로 변화시켰을 때 시간에 따른 유출농도의 변화를 모의한 결과이다. 파과곡선을 살펴보면 유입농도에 대한 농도비(C/C_m)가 50%에 도달하는데 걸리는 시간은 각각 57분, 126분, 195분, 264분이었으며 각각의 차이는 69분으로 나타나, 충진 길이의 변화와 함께 파과곡선간 시간차도 일정함을 알 수 있다. 따라서 미생물 담체에 흡착되는 납이온의 양이 일정하기 때문에 다른 조건이 같다면 고정층의 길이에 의해 고정층 내 담체의 흡착양상은 변화되지 않으며 실제 현장 적용에 있어서 고정층 내 미생물 담체의 충진 길이를 조절하여 고정층 전체의 흡착능을 제고할 수 있음을 의미한다.

본 연구에서 고정층의 제거효율은 식 (17)에 정의한 바와 같이 단위시간 동안 중금속의 유입량에 대한 잔류량의 비로 계산하였으며, 미생물 담체로 충진된 고정층 컬럼을 활용한 납의 제거효율을 Fig. 10에 도시하였다. 100 cm 길이의 고정층을 통과하는 수용액의 유출농도는 주입 이후 1.4시간까지는 주입농도의 1% 이내의 낮은 농도를 유지하다가 이후 급속히 증가하여 2.8시간 이후에는 주입농도의 90% 이상의 농도를 나타내게 된다. 수치실험에서 납수용액의 유입농도가 10 mg/L로 일정하게 유지되었고, 식 (17)에 따른 고정층의 제거효율은 유출농도에 반비례

하여 변화하므로 제거효율은 이 기간 동안 99%에서 10% 이하로 감소하여 시간이 경과할수록 제거효율이 급격히 감소되는 경향을 보였다. 이러한 제거효율의 감소는 반응 시간이 지남에 따라 미생물 담체의 표면과 내부의 흡착지점들이 납이온에 의해 포화되고 전체 고정층의 흡착량이 점차 감소하여 단위시간당 잔류량은 감소하고 유출농도가 지속적으로 증가하기 때문이다.

5. 결 론

본 연구에서는 미생물 담체를 활용한 지하수 내 중금속 제거기작을 모의하기 위한 수학적 모델을 개발하고, 이를 미생물 담체로 충전된 고정층의 중금속 제거기작 및 효율 규명에 적용하였다. 개발된 모델의 적용성 평가를 위하여 미생물 담체의 흡착능 평가를 목적으로 수행된 비평형 실험의 결과와 모델의 모의 결과를 비교하였으며, 실험의 결과로부터 독립적으로 산출된 모델 계수의 적용을 통하여 본 모델이 미생물 담체와 용존 중금속 이온 간 흡착반응을 합리적으로 재현할 수 있음을 확인하였다. 제조된 담체에 대한 관찰과 모의의 결과를 통하여 미생물 담체에 대한 중금속 이온의 흡착과정에서 가장 큰 비중을 차지하는 기작이 표면흡착임을 확인할 수 있었으며, 따라서 미생물 담체의 흡착성능을 향상시키기 위해서는 내부 공극 구조를 보다 치밀하게 형성함으로써 내부 흡착용량을 제고할 수 있는 제조공정의 개선이 이루어져야 할 것으로 판단되었다. 또한 1차원 컬럼실험에 대하여 수행된 수치 실험의 결과는 제안된 수학적 모델의 적용을 통하여 고정층 내 중금속 이온의 미시적인 성장과 분포뿐만 아니라 고정층의 장기적인 중금속 제거효율에 대한 정량적인 분석을 가능하게 하였다. 향후 본 모델을 다양한 중금속 제거 시나리오에 적용하고 모의결과와 현장실험결과의 비교를 통한 모델 보정 및 검증과정을 거침으로써 실제 공정의 효율 예측, 최적화 설계, 개선 방안의 도출 등 미생물 담체의 효율적인 운용에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2010학년도 부경대학교 연구년 교수 지원사업에 의하여 연구되었습니다(PS-2010-0357).

참 고 문 헌

Ahalya, N., Ramachandra, T.V., and Kanamadi, R.D., 2003,

- Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Environ.*, **7**, 71-79.
- Apiratikul, R. and Pavasant, P., 2008, Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technol.*, **99**, 2766-2777.
- Bayramoglu, G., Bektaş, S., and Arica, M.Y., 2003, Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*, *J. Hazard. Mater.*, **101**, 285-300.
- Beolchini, F., Pagnanelli, F., Toro, L., and Vegliò, F., 2003, Biosorption of copper by *Sphaerotilus natans* immobilized in polysulfone matrix: equilibrium and kinetic analysis, *Hydrometall.*, **70**, 101-112.
- Choi, A., Wang, S., and Lee, M., 2009, Biosorption of cadmium, copper, and lead ions from aqueous solutions by *Ralstonia sp.* and *Bacillus sp.* isolated from diesel and heavy metal contaminated soil, *Geosci. J.*, **14**, 331-341.
- Crittenden, J.C., Wong, B.W.C., Thacker, W.E., Snoeyink V.O., and Hinrichs, R.L., 1980, Mathematical model of sequential loading in fixed-bed adsorbers, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **52**, 2780-2786.
- Davis, T.A., Volesky, B., and Vieira, R.H.S.F., 2000, Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals, *Water Res.*, **34**, 4270-4278.
- Ganguly, C., Matsumoto, M.R., Rabideau, A.J., and Van Benschoten, J.E., 1998, Metal ion leaching from contaminated soils: model calibration and application, *J. Environ. Eng.*, **124**, 1150-1158.
- Gavrilescu, M., 2004, Removal of heavy metals from the environment by biosorption, *Eng. Life. Sci.*, **4**, 219-232.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., and Cullimore, D.R., 1999, Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*, *Bioresour. Technol.*, **70**, 95-104.
- Kim, S.H., Chon, H.T., and Lee, J.U., 2009, Biosorption of Pb and Cd by indigenous bacteria isolated from soil contaminated with oil and heavy metals, *Econ. Environ. Geol.*, **42**, 427-434.
- Komiyama, H. and Smith, J., 1974, Surface diffusion in liquid-filled pores, *AIChE Journal*, **20**, 1110-1117.
- Lee, M., Lee, J., and Wang, S., 2010, Remediation of heavy metal contaminated groundwater by using the biocarrier with dead *bacillus sp.* B1 and polysulfone, *Econ. Environ. Geol.*, **43**, 555-564.
- Leusch, A., Holan, Z.R., and Volesky, B., 2004, Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **62**, 279-288.
- Lin, T.F. and Wu, J.K., 2001, Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics, *Water Res.*, **35**, 2049-2057.

- Pamukoglu, M.Y. and Kargi, F., 2006, Batch kinetics and isotherms for biosorption of copper (II) ions onto pre-treated Powdered Waste Sludge (PWS), *J. Hazard. Mater.*, **138**, 479-484.
- Redlich, O. and Peterson, D.L., 1959, A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1024-1024.
- Seo, H., Lee, M., and Wang, S., 2013, Equilibrium and kinetic studies of the biosorption of dissolved metals on *Bacillus drentensis* immobilized in biocarrier beads, *Environ. Eng. Res.*, **18**, 1-9.
- Sperlich, A., Schimmelpfennig, S., Baumgarten, B., Genz, A., Amy, G., Worch, E., and Jekel, M., 2008, Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters, *Water Res.*, **42**, 2073-2082.
- Vegliò, F. and Beolchini, F., 1997, Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometall.*, **44**, 301-316.
- Volesky, B., May, H., and Holan, Z.R., 2004, Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*, *Biotech. Bio.*, **41**, 826-829
- Wang, B.E., Hu, Y.Y., Xie, L., and Peng, K., 2008, Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads, *Bioresour. Technol.*, **99**, 794-800.
- Weber, W.J. and Smith, J.M., 1987, Simulation and design models for adsorption processes. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1040-1050.