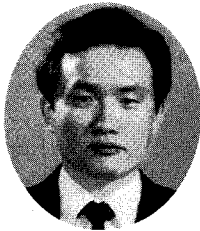


미생물을 이용한 폐수 중 중금속 제거·회수기술 개발



鄭允喆

〈KIST환경복지기술연구단 책임연구원〉

할 수 있는 장점이 있으나, 고가의 수지를 사용하여 하기 때문에 금속의 회수 및 재사용이 병행되지 않을 경우 다른 처리법에 비하여 비경제적이라 할 수 있다.

어떤 형태의 미생물은 수동적인(passive) 흡착 및 착화화합물 형성으로 비교적 많은 양의 금속이온들을 보유할 수 있는 생물흡착현상의 발견과 개발은 저농도의 중금속 제거 및 유가금속회수를 목적으로 하는 새로운 기술의 기초자료를 제공한다. 이러한 관점에서 생물흡착제 기술의 응용방법은 이온교환 및 활성탄흡착과 매우 유사하다. 새로운 생물흡착물질을 개발하는데 있어서 중요한 장점으로서는 저렴한 가격과 어떤 경우 특별히 관심있는 어떤 금속에 대해 특별히 높은 금속흡착능을 가지고 있는 것이다. 최근의 특허에서 *Sargassum natans* 같은 해양조류는 다른 처리없이 건조시켜 금에 대해서 아주 높고 선택성있는 흡착이 가능했다(Volsky and Kuyucak, 1988). 이러한 발견은 풍부하고 재생가능하며, 해양같은데서 매우 경제적으로 얻을 수 있는 천연물질의 생물흡착제 사용 가능성을 제시한다. 또한 금속들에 대해 높은 흡착능을 가지고 생물흡착제로 대규모의 산업발효공정들에서 나오는 부산물인 여러 미생물 또는 바이오매스들이 발견되어 저렴한 가격으로 높은 흡착능을 가지는 물질을 얻을 수 있게 되었다.

연구할 금속을 선택함에 있어서, 환경문제에 관련되어 부각되는 무독성화와 시장성을 고려하여 현재의 금속의 가치를 둔 유가금속의 관점에서 실제로 사용할 금속을 선택하는 것이 중요하다. 이 두 범주의 경우 환경문제에 있어서는 카드뮴과 납이 대표적이며, 유가금속으로는 금과 백금을 들 수 있다.

본 연구에서는 생물흡착제 개발을 목적으로 미생물 산 고분자를 이용한 중금속 흡착/회수 연구와 조류 또는 폐바이오매스를 이용한 중금속 흡착 연구를 실시

1. 서 론

유가자원으로서의 금속의 가치가 증가할 뿐만 아니라 자연환경에 방출되는 유독성 금속들의 생태학적 영향에 대한 우려가 커짐에 따라 폐수, 지하수, 토양 또는 폐기물에서 금속을 제거, 회수하는 많은 연구가 수행되고 있다.

기존 중금속폐수의 처리방법으로는 산화/환원법, 응집침전법, 흡착, 이온교환법, 전기분해법, 중화법, 추출법 등이 있는데 응집침전법과 이온교환수지를 이용하는 이온교환수지법이 가장 많이 쓰여지고 있다. 이들 공정들은 특히 용액내에 1-100mg/l 정도의 금속들이 함유되어 있을 때에는 비효율적이거나 비용이 아주 비싼 단점이 있다. 응집침전법은 설치가 용이하고 유지비용과 에너지소비가 상대적으로 낮은 장점을 지니고 있기 때문에 가장 보편적으로 사용되고 있는 방법이나, 중금속 제거율이 낮고 많은 양의 화학 응집제가 사용되어 침전되는 슬러지처리 등의 큰 문제점을 지니고 있다. 이온교환수지법은 침전법에 비하여 제거율이 높고 저농도의 중금속 이온을 선택적으로 제거

하였다. 아울러 생물학적 처리시스템을 이용하여 유기물 및 중금속 동시처리연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2-1. 생물고분자 생산

대표적인 플록생성균 *Zoogloea ramigera*를 사용하였다. 기질은 glucose, lactose, molasses, cheese whey를 각각 사용하였다.

그리고 기질저해요인을 감소시키기 위하여 세포의 성장을 증가시킨 다음 연속적으로 기질을 공급해주는 유가식 발효방법과 반응을 두 단계로 나누어 첫단계에서는 세포의 성장을 극대화시키고 다음 단계에서 질소원을 제한하여 다당류 생성을 높이는 2단계 연속발효방법을 별도로 수행하였다.

2-2. 중금속 흡착실험

*Zoogloea ramigera*에서 추출한 생물고분자의 중금속 흡착특성을 비교·조사하기 위하여 발효조 broth, 건조 세포 및 생물고분자, 생물고분자 각각의 경우에서 중금속 흡착실험을 실시하여 흡착등온선을 결정하였다. 아울러 활성슬러지, 주정폐수, 혐기성반응기의 입상슬러지 등 폐바이오매스의 중금속 흡착특성을 조사하고, *Undria pinnatifida*, *Chondrus ocellatus*, *Sargassum fulvellum*, *Ulva pereusa* 등의 해조류와 Chitin과 Chitosan에 대한 흡착실험을 수행하였다. 흡착곡선은 Langmuir 및 Freundlich model을 이용하여 나타내었다.

Caralginate 고정화 방법을 이용하여 해조류인 *Undria pinnatifida*, *Chondrus ocellatus*, *Sargassum fulvellum*, *Ulva pereusa*을 고정화 하였으며(Martinsen, 1989), 상업적으로 이용되고 있는 양이온 교환수지와 카드뎀에 대한 흡착능을 비교하였다.

2-3. 흡착 반응기 실험

2-3-1. 생물고분자 bead에 의한 Cd, Zn, Mn, Cu 흡착실험

유가금속회수를 대상으로 하는 흡착반응기 개발을 위해, *Zoogloea ramigera* 배양액으로부터 추출한 생물고분자를 고정화 시킨 후 packed bed column을 이용한

환경관리인. 1993. 11

새로운 생물흡착물질 개발하는데 있어서 중요한 장점으로서는 저렴한 가격과 어떤 경우 특별히 관심있는 어떤 금속에 대해 특별히 높은 금속흡착능을 가지고 있는 것이다. 최근의 특허에서 *Sargassum natans*같은 해양조류는 다른 처리없이 건조시켜 금에 대해서 아주 높고 선택성있는 흡착이 가능했다. 이러한 발견은 풍부하고 재생가능하며, 해양같은데서 매우 경제적으로 얻을 수 있는 천연물질의 생물흡착제 사용 가능성을 제시한다.

여러가지 중금속 흡착실험을 수행하였다. 여러금속에 대하여 회분식실험을 한 후, bead에 흡착되어 있는 금속은 0.48% NTA(nitilotriacetic acid)를 이용하여 탈착시켰다.

2-3-2. 중금속 및 유기물의 동시처리 실험

생물활성도를 나타내는 지표인 ATP(Chung et al., 1988)를 이용하여 중금속과 유기물의 동시처리연구를 수행하였다. 바이오리액터는 AF(Anaerobic Filter)와 UASB(Unflow Aerobic Sludge Blanket)를 혼합한 형태로서, 상부는 여체를 충전시킨 여과층으로 하부는 슬러지층으로 분리한 일명 AUBF(Anaerobic Upflow Sludge Bed Filter)이다. 유기폐수는 주정폐수(주정원료는 타피오카)이며 중금속은 Cu를 일정농도 혼합하여 사용하였다. 유출수는 매일 일정한 시간에 채취하여 pH를 측정하였고 채취된 시료에서 COD, SCOD, Cu, SS, VSS는 주 3회 측정하였으며 가스포집기에 포집되는 전체 가스의 양과 가스의 조성은 매일 측정하였다. 정상상태에 도달하였을 때 매주 반응기의 높이에 따른 전체의 각 시료채취구에서 시료를 채취하여 pH, 온도, COD, SCOD, ATP, SS, VSS, Cu를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 생물고분자 생산

기초실험을 바탕으로 C/N비를 30, 60, 90으로 높여가면서 생물고분자 생산실험을 수행하였다. 탄소원이 glucose인 경우, C/N 60의 경우는 C/N 30에 비하여 질소원이 상대적으로 부족하여 균체량의 양은 C/N 30의 경우보다 낮았으며, 당소모 또한 C/N 30에 비하여 천천히 이루어지고, 생물고분자가 생산되는 구간에서도 계속 소모되는 것으로 보아, 당소모가 C/N 30에 비하여 세포성장 또는 세포유지에 이용되기 보다는 생물고분자 생산에 많이 이용되는 것으로 추측된다.

또한 53시간 이후부터의 점도의 급격한 증가로 보아 capsule이 세포벽으로부터 방출되는 시간도 C/N 30에 비하여 질소원이 훨씬 제한된 C/N 60의 경우가 release되는 시간도 빠른 것으로 나타났다.

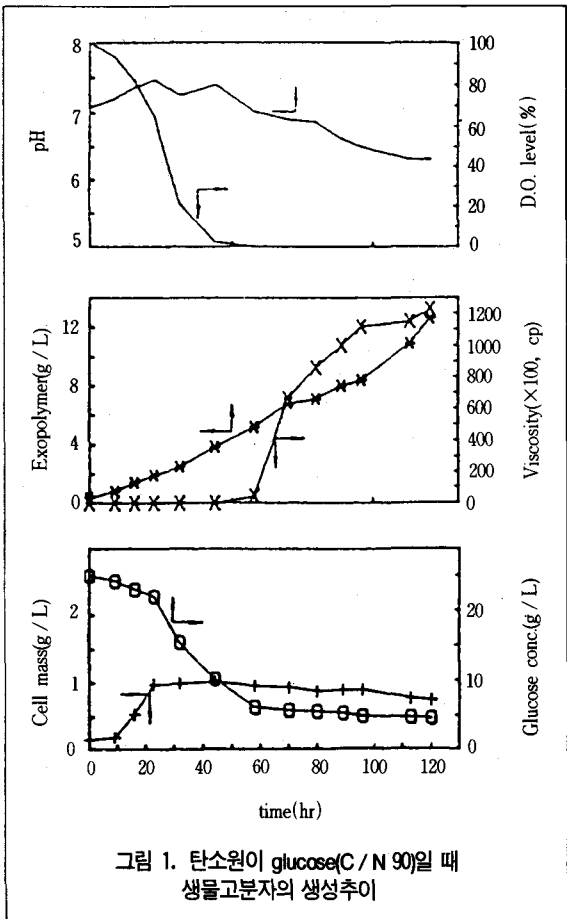


그림 1. 탄소원이 glucose(C/N 90)일 때 생물고분자의 생성추이

C/N 90의 경우, C/N 30, C/N 60의 경우보다 질소원이 훨씬 제한되어 균체량의 양은 낮았지만, 고분자의 생산은 C/N 30, C/N 60의 경우보다 훨씬 짧은 발효시간에서부터 시작되어 계속 활발하게 이루어지는 것으로 나타났다. 따라서 질소원이 제한됨으로 인하여 세포의 활동이 생물고분자 생산방향으로 빨리 전환되었음을 알 수 있다. Glucose의 농도를 25g/L로 하고 C/N비를 90으로 했을 경우의 실험결과는 그림 1에 나타내었다. 기질이 lactose의 경우는 C/N비가 30일 때, 기질이 molasses의 경우는 C/N비가 60일 때, 기질이 cheese whey인 경우는 C/N비가 60일 때,

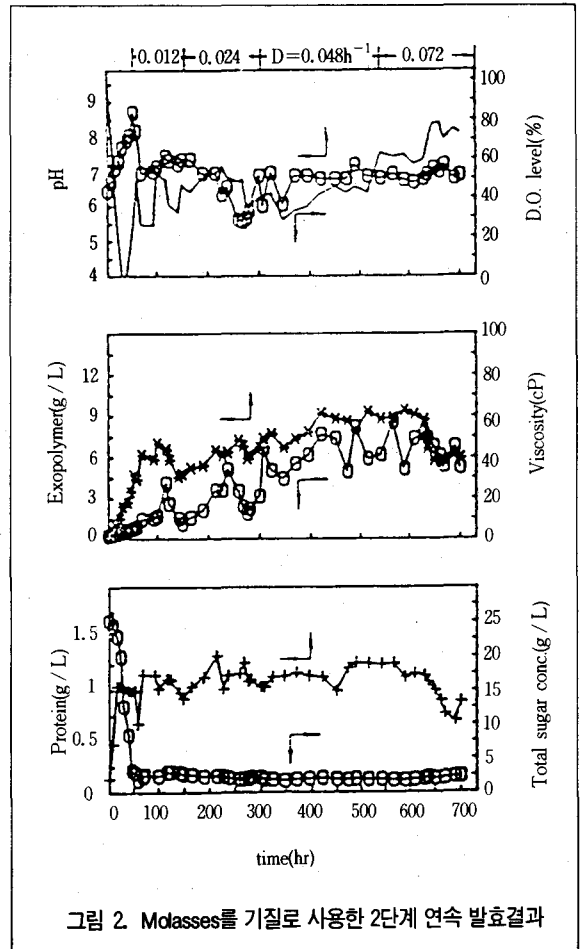


그림 2. Molasses를 기질로 사용한 2단계 연속 발효결과

생물고분자 생산이 가장 좋았다.

실험결과 molasses나 cheese whey를 기질로 사용할

경우에는 용액상의 점도가 glucose나 lactose를 탄소원으로 사용했을 때보다 현저히 낮았다.

유가배양에 의해 molasses를 기질로 하여 실험한 결과, 세포성장을 돕고 기질의 저해현상을 줄인 발효 방법으로 인하여 회분식 발효보다 생산성이 3.5배 증가됨을 알 수 있었다.

Molasses를 기질로 하여 발효를 두 단계로 나누어, 첫단계에서는 세포의 성장을 극대화 시키고 다음 단계에서 질소원을 제한하여 생물고분자 생성을 높이는 2 단계 연속발효 실험결과는 그림 2와 같다. Protein의 양은 희석속도를 0.048 l/h까지 증가시켜도 희석속도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었고, 희석속도가 증가함에 따라 생물고분자의 배출농도는 증가하였으며, 이로 인하여 생물고분자의 생산성은 희석속도 0.048 l/h에서 0.402g/L로 최대였다.

3-2. 중금속 흡착

Zoogloea ramigera가 생산한 생물고분자의 흡착성

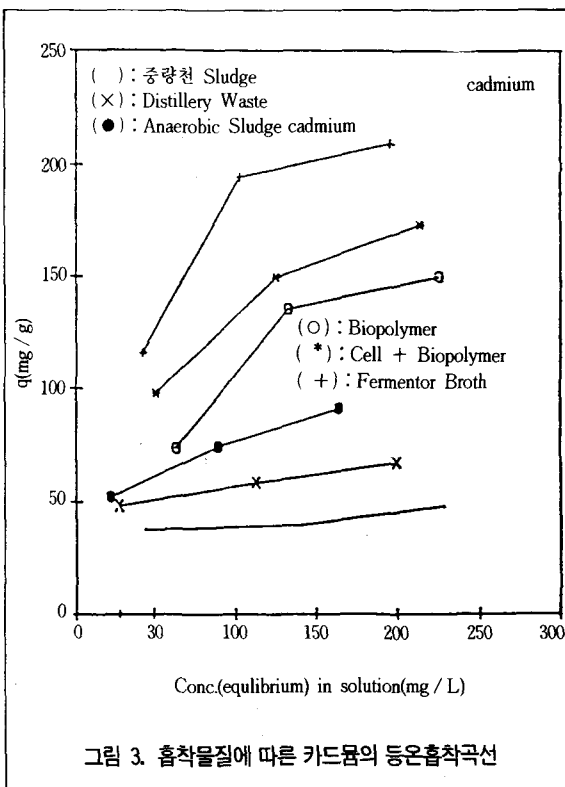


그림 3. 흡착물질에 따른 카드뮴의 등온흡착곡선

능을 비교하기 위하여, 생물고분자 이외의 중량천 하

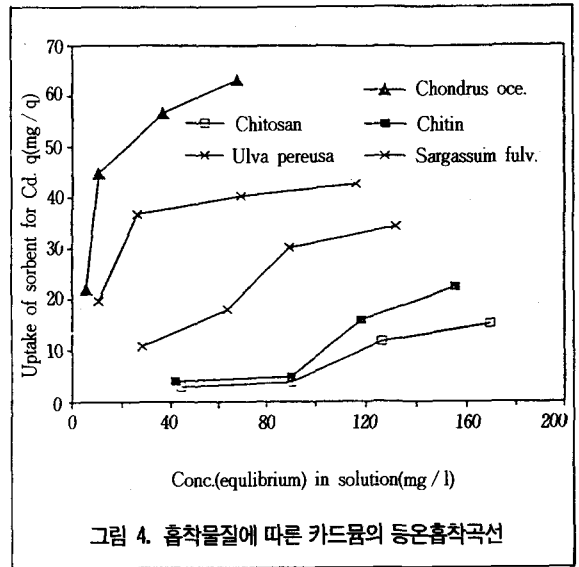


그림 4. 흡착물질에 따른 카드뮴의 등온흡착곡선

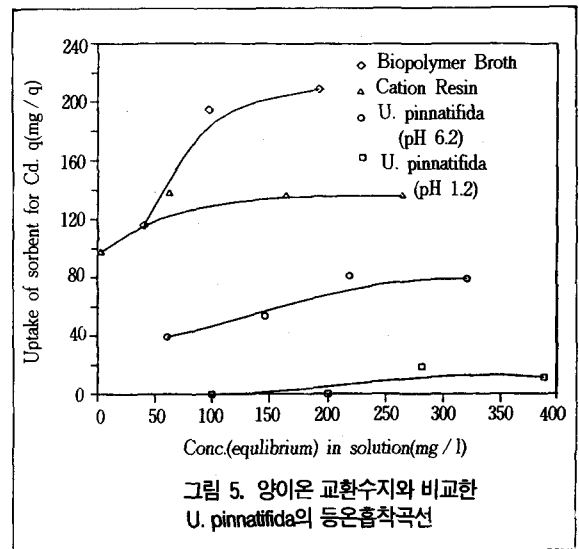


그림 5. 양이온 교환수지와 비교한 U. pinnatifida의 등온흡착곡선

수처리장의 활성슬러지, 쌀보리 주정폐수 원액, 주정 폐수 처리용 혐기성 소화조의 입상슬러지를 채취하여 각각에 대한 흡착성능을 조사하였다. 카드뮴 인공폐수를 시료로 사용하였을 때, 각 흡착 물질의 흡착평형은 반응시간 1시간 정도에서 이루어졌으며 용액의 pH가 증가함에 따라 흡착도 증가하였다. 그림 3과 4는 카드뮴의 농도변화에 따른 각 흡착물질의 흡착등온선을

나타내고 있다. 흡착량은 발효조 broth, 건조세포/생물고분자, 생물고분자, 입상슬러지, 주정폐수 원액, 활성슬러지의 순서로서 나타났다. 생물고분자가 함유된 발효조 broth의 경우 중금속 흡착능력이 있는 것으로 알려진 활성슬러지에 비하여 5배 이상의 흡착능력을 보여주고 있다. 또한 broth 상태로 투여한 생물고분자가 가장 높은 흡착율을 나타내고 있는데, 생물고분자의 추출경비를 절감하여 직접 투여 사용할 수 있을 것으로 기대된다. 각 실험자료를 이용하여 Langmuir 및 Freundlich식의 상수를 결정하였다. 또한 중금속 아연의 경우에도 동일한 실험을 수행하였는데 카드뮴과 같은 결과를 얻었으며 용액상의 아연이 거의 99% 이상 제거되는 결과를 얻었다.

고정화된 해조류에 의한 중금속 흡착실험결과, 고정화로 인하여 생성된 것은 pellet의 gel strength등이 우수하여 중금속 흡착실험의 재료로 사용이 적합하였다. 양이온 교환수지와 alginate에 고정화한 *U. pinnatifida*의 카드뮴에 대한 흡착능을 회분식 실험으로 수행한 결과는 그림 5와 같다. Biopolymer Broth의 흡착능이 양이온교환수지와 비교하면 약 1.5배 높은 흡착능을 가짐을 알 수 있고, *U. pinnatifida*와 양이온 교환수지의 실험결과에서 양이온 교환수지의 흡착능이 *U. pinnatifida*보다 1.7배 높게 나타났다. 이것은 생물고분자의 다양성에 기인하는 것이며 특별한 금속에 친화력을 가지는 물질이나 큰 흡착능을 가지는 생물흡착제의 선택이 필수적이라 하겠다.

3-3. 흡착 반응기 실험

3-3-1. 생물고분자 bead에 의한 Cd, Zn, Mn, Cu 흡착실험

고정화된 bead에 의한 Cd, Zn, Mn, Cu의 흡착실험을 packed bed column에서 실시하였으며, Cd의 경우는 30batch 후 82%의 흡착율을 나타냈으며, Zn의 경우는 85.4%, Mn의 경우는 78%, Cu의 경우는 84.2%의 흡착율을 나타냈다. 각 중금속의 흡착실험이후 N-TA를 이용한 탈착실험의 결과는 각 금속별로 차이를 나타내어, Zn, Cu의 경우는 3hr이후 70%이상의 탈착율을 나타냈으며, Cd의 경우는 60%, Mn의 경우는 20%의 낮은 탈착율을 보였다. 탈착이후의 bead의 흡착성능을 조사하기 위하여 각 금속별로 흡착실험을 수

Biopolymer Broth의 흡착능이 양이온교환수지와 비교하면 약 1.5배 높은 흡착능을 가짐을 알 수 있고, *U. pinnatifida*와 양이온 교환수지의 실험결과에서 양이온 교환수지의 흡착능이 *U. pinnatifida*보다 1.7배 높게 나타났다. 이것은 생물고분자의 다양성에 기인하는 것이며 특별한 금속에 친화력을 가지는 물질이나 큰 흡착능을 가지는 생물흡착제의 선택이 필수적이라 하겠다.

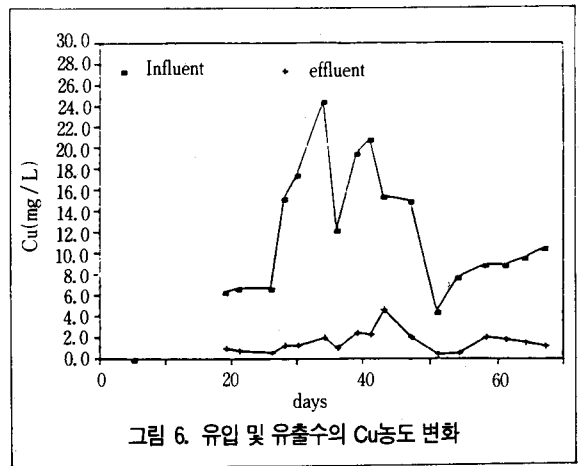


그림 6. 유입 및 유출수의 Cu농도 변화

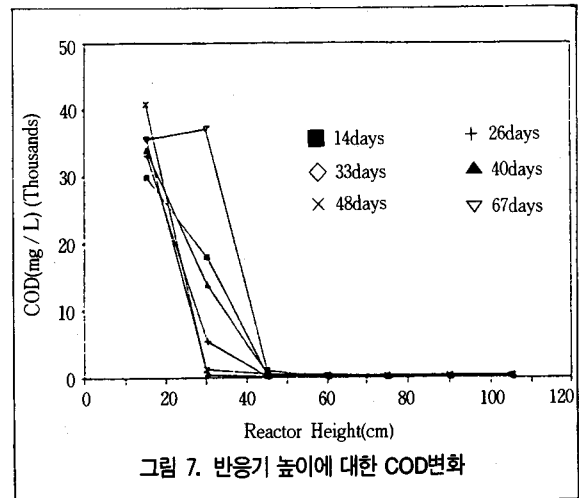


그림 7. 반응기 높이에 대한 COD변화

행하였다. Cd의 경우 78%, Zn의 경우 81%, Mn의 경우 75%, Cu의 경우 81%의 흡착율을 나타냈다. 즉, Cd의 경우 4%, Zn의 경우 5%, Mn의 경우 2.5%, Cu의 경우 3% 정도씩 탈착시킨 후의 흡착실험에 있어서 흡착성능이 떨어지는 것으로 나타났다.

3-3-2. 중금속 및 유기물의 동시처리 실험

유기물 및 중금속 처리 : 유입 및 유출수의 pH는 모두 평균 7.4로 나타났다. 그림 6은 Cu농도 변화를 나타내고 있는데 유입수는 5-25mg/l(평균 12.4mg/l)의 큰 변화를 보이고 있으며, 처리된 유출수의 Cu 농도는 0.5-4.5mg/l(평균 1.67mg/l)으로 측정되었다. Cu처리율은 평균 86%를 나타내고 있으며, 유기물은 유입수 평균 3210mg COD/l에 대하여, 유출수 245mg COD/l로 평균 92%의 제거율을 보여주고 있다.

그러나 시간에 따른 단계별 변화를 보면 미생물저해 현상을 뚜렷이 관찰할 수 있는데, 그림 7의 COD변화의 경우 반응기 하부에서 초기 30,000mg/l의 수준을 보이다가, 처리율이 점차 떨어지면서 40,000mg/l로 상승하였고, 67일에는 하부 30cm 지점도 30,000mg/l를 초과하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 그림 8의 ATP 농도변화는 이들 생화학적 지표와 유용성을 입증하고 있는데, 초기의 하부 15cm 지점의 ATP농도 0.39mg/l에서 시간이 갈수록 점차 감소하여 60일에서는 0.14mg/l로 64%감소, 67일에는 0.0975mg/l로 75%의 급격한 감소를 보이고 있다.

향후과제로는 흡착제 개발을 위한 바이오매스의 계속적인 추적과 고정화 방법의 개발이 필요하며, 기존 물리·화학적 방법과의 비교·연구에 의한 경제성 있는 중금속 제거/회수 공정의 개발과 최적화 연구가

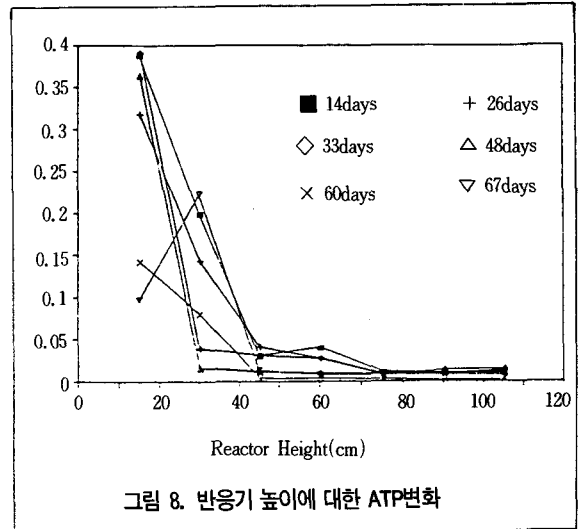


그림 8. 반응기 높이에 대한 ATP변화

수행되어야 할 것이다.

4. 참고문헌

1. Chung, Y-C., et al., "ATP as a Measure of Anaerobic Sludge Digester Activity." Presented at 61th WPCF Conference, Dallas, USA, 1988.
2. Martinsen, A., "Alginate as Immobilization material: 1. Correlation between Chemical and Physical Properties of Alginate Gel Beads." Biotechnol. Bioeng., 33, 79, 1989.
3. Volesky, B. and Kuyucak, N., Biosorbent for Gold, U.S. Patent 4,769,233, 1988.
4. Volesky, B., Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, 1990. ◻

사원모집

자신의 기량을 맘껏 발휘할 수 있는 참신하고 유능한 사원을 찾습니다.

—아 래—

- 모집부문 : ① 전기부—4년제 전기공학과 졸업 및 졸업예정자 ○명
② 영업부—폐수처리운전경험자 ○명(군필) (운전면허 소지자우대)
- 제출서류 : 자필이력서, 자기소개서 각 1부
- 제 출 처 : 경기도 시흥시 시흥공단 1다 305. 당사 관리부
☎ (0345)499-2494(代)

정수환경기연