

오염해수로부터 질산염의 제거를 위한 전처리 퇴적물의 흡착특성

송영채* · 우정희* · 정은혜* · 고성정** · 김동근**

*한국해양대학교 건설환경공학부, **한국해양수산 연구원 수산교육팀

Adsorption of nitrate from contaminated sea water with activated dredged sediment

Young-Chae Song* · Jung-Hui Woo* · Eun-Hye Jung* · Sung-Jung Go** · Dong-Geun Kim**

*Division of Civil and Environmental System Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

**Fisheries Education Team, Korea Institute of Maritime and Fisheries Technology, Busan 606-083, Korea

요 약 : 연안 준설퇴적물을 열처리, 생물침출공정을 이용한 중급속처리, 중화처리 등의 다양한 방법으로 전처리한 재료를 이용하여 연안해수에 함유된 질산염의 흡착특성에 대한 실험실적 연구를 수행하였다. 전처리된 퇴적물의 흡착평형시간은 생물침출-열처리 퇴적물이 17분으로 가장 빨랐으며 생물침출-중화-열처리 퇴적물과 생물침출퇴적물이 각각 25분, 27분으로 황토와 열처리 황토에서의 33분, 32분 보다 빠르게 흡착되는 것으로 평가되었다. 시험된 재료들에 대한 흡착공정은 Freundlich 등온흡착식으로 해석할 수 있었으며, 전처리한 퇴적물의 흡착속도가 황토에 비해 빠름을 알 수 있었다. 질산염의 흡착량은 퇴적물과 열처리 퇴적물에서 각각 2.12, 2.19 mg NO₃-N/g 으로 가장 많았으며 열처리 등으로 전처리된 퇴적물은 연안해수의 수질개선을 위한 흡착재로서 활용 가능한 것으로 평가되었다.

핵심용어 : 전처리된 퇴적물, 흡착, 질산염 제거, 연안수질

Abstract : A laboratory study on the adsorption of nitrate in polluted coastal water using various materials including several types of dredged sediments(ST) and yellow clays(YC), which are activated by heat(HT), bioleaching for heavy metal removal(BL) and neutralization(NR) was performed. The equilibrium time of the adsorption for the sediment bioleached and treated by heat(BL-HT-ST) was only 17min. which was faster than the sediment bioleached, neutralized and treated by heat(BL-NR-HT-S) (25min) or the sediment treated by the bioleaching process(BL-ST)(27min), but longer equilibrium times for yellow clay(YC) or heat treated yellow clay(HT-YC) were required. The adsorption processes of nitrate in sea water for tested material could be described by Freundlich isotherm, but were significantly affected by surface characteristics of the materials. The adsorption capacities for raw sediment and heat treated sediment were 2.12 and 2.19mg NO₃-N/g, respectively, which were higher than others, indicating that the sediment activated by heat could be used as a material for the improvement of nearshore water quality.

Key words : Activated sediment, Adsorption, Nitrate removal, Sea water quality

1. 서 론

연안 해역에서 질산염, 인산염 등의 영양염류는 조류의 과대 번성 가능성과 직접적인 상관관계가 있다. 우리나라 남서해 연안은 다수의 섬들로 이루어져 있어 연안해수와 외해수의 회석 및 확산이 느리게 진행되어 육상에서 유입된 영양염류의 농도가 상대적으로 높은 실정이다. 따라서, 최근 들어 우리나라 남서해 연안 해역에서는 적조현상 등이 매년 관측되고 있으며, 점차 장기화, 대형화 및 유독화되는 양상을 보이고 있다. (김 등, 2002) 그러나, 그 동안 연안해수에 함유된 영양염류의 인위적인 관리는 주로 오염된 하천 또는 하폐수처리장에서 해역으로 집중적으로 유입되는 육상기원 점 오염원 및

비점오염원의 해양 유입차단에 집중되었으며, 연안해수에 함유된 영양염류의 직접적인 제거는 불가능한 것으로 생각되어 왔다. 연안해수의 표면에 천연 흡착제를 살포하여 영양염류를 흡착제거하는 방법은 연안해수에 함유된 영양염류의 농도를 일시적으로 감소시켜 조류의 과대번성을 예방하는 하나의 대안이 될 수 있다. 그러나, 이 경우 흡착제는 광활한 바다에 사용하기 때문에 쉽게 구할 수 있는 물질이어야 하고 저렴하며, 영양염류의 흡착효율이 뛰어나야 한다. 또한, 연안해수 표면에 살포된 흡착제는 침강하는 동안 해수에 함유된 영양염류를 흡착한 뒤 연안의 바닥에 침전하기 때문에 연안해수환경 및 연안저질생태환경에서 발생할 수 있는 악영향을 최소화할 수 있는 물질 이어야한다.

* 대표저자 : 송영채(정회원), soy@mail.hhu.ac.kr 051)410-4417

** 정회원, sky-woo@hanmail.net 051)410-4977

*** 정회원, jeh1227@hanmail.net 051)410-4977

**** 정회원, skjo@seaman.or.kr 051)419-7123

***** 정회원, dgkim@seaman.or.kr 051)419-7121

본 연구에서는 연안해수에 함유된 영양염류를 흡착 제거를 위한 천연흡착제를 개발하기 위하여 연안에서 준설한 퇴적물을 중금속제거를 위한 생물침출처리, 열처리, 생물침출 후 중화처리 등의 다양한 방법으로 전처리 하여 (Kargi et al., 2005) 질산염에 대한 흡착 특성을 평가하였으며, 적조구제용으로 널리 사용되고 있는 황토와 비교하였다.

2. 실험재료 및 방법

다양한 방법으로 전처리된 연안 퇴적물 및 황토를 이용하여 해수 중에 함유된 질산염에 대한 흡착특성을 평가하였다. 시험에 사용된 연안 퇴적물(ST) 및 황토(YC) 시료는 J시 연안해역 및 인근 황토채취장에서 채취하였으며, 105°C에서 건조하여 분말상태(powder)로 준비하였다. 생물침출처리 퇴적물 시료(BL-ST)는 연안 퇴적물에 함유된 중금속 제거를 위하여 운전중인 실험실 규모의 생물침출공정에서 채취하였으며, 105°C에서 건조하여 준비하였다. 중화된 생물침출 퇴적물(BL-NR-ST)을 생물침출공정에서 채취한 시료를 NaOH를 이용하여 중화한 후 건조하여 준비하였다.

또한, 황토, 연안 퇴적물, 생물침출 퇴적물 등은 별도로 900°C에서 1시간 동안 열처리하여 열처리 황토(HT-YC), 열처리한 퇴적물(HT-ST), 열처리한 생물침출 퇴적물(BL-HT-ST), 생물침출 후 중화 및 열처리한 퇴적물(BL-NR-HT-ST)시료를 각각 분말상태로 준비하였다.

질산염에 대한 준비된 시료들의 흡착특성을 평가하기 위하여 1L의 마개가 있는 유리용기에 NO₃-N 100mg/L를 함유한 해수 600mL를 주입한 후 건조중량 기준으로 준비된 흡착제 시료를 각각 2% 주입하였다. (Ozturk et al., 2004) 흡착실험 준비가 완료된 각각의 유리용기는 20°C 항온에서 200rpm으로 교반 배양하였다. 정해진 시간에 유리용기로부터 내용물 시료를 채취하였으며, 상등액의 질산염의 농도를 분석하였다. 해수에 질산염만 주입한 실험을 동일 조건에서 수행하였으며, 그 결과를 대조군으로 사용하였다. 다양하게 전 처리된 연안 퇴적물 및 황토에 대한 등온 흡착식을 평가하기 위한 실험에서는 동일한 실험조건에서 흡착제의 양을 0.5, 1.0 및 2.0%를 사용하였다.

결과해석을 위한 흡착평형 농도는 흡착시간에 대한 잔류농도를 Logistic 식으로 해석 한 뒤 극한 값의 98% 값을 흡착 평형 농도로 하였으며, 이 값에 도달하는데 소요되는 시간을 흡착평형시간으로 하였다. 흡착 평형량(q_e)은 흡착초기의 오염물의 농도로부터 흡착평형농도를 공제한 값에 용기에 주입한 해수의 부피를 곱하고 주입한 흡착제의 중량으로 나누어 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉시간의 영향

시험된 다양한 흡착제에 의한 질산염의 흡착제거 반응에 대한 접촉시간의 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 흡착 평형시간은

생물침출-열처리 퇴적물(BL-HT-ST)의 경우 17분으로 가장 빨랐으며, 생물침출-중화-열처리 퇴적물(BL-NR-HT-ST)과 생물침출-퇴적물(BL-ST)의 경우 각각 25분 및 27분이었다. 이 결과는 연안퇴적물의 경우 중금속의 생물침출 및 열처리에 의해 흡착 평형도달 시간을 다소 감소시킬 수 있음을 의미한다. 황토의 경우 원시료(YC)와 열처리시료(HY-YC)가 각각 33분 및 32분으로서 큰 차이가 없었다.

흡착량은 열처리한 황토(HT-YC) 및 퇴적물 원 시료(ST)의 경우 약 2.12mg NO₃-N/mg, 이었으며, 열처리한 퇴적물(HT-ST)의 경우 2.19mg NO₃-N/mg내외로서 가장 큰 값을 보였다. 퇴적물의 평형 흡착량은 중금속의 생물침출과정 및 중화 과정에 의해 다소 감소하는 경향을 보였다. (Sabah et al., 2002)

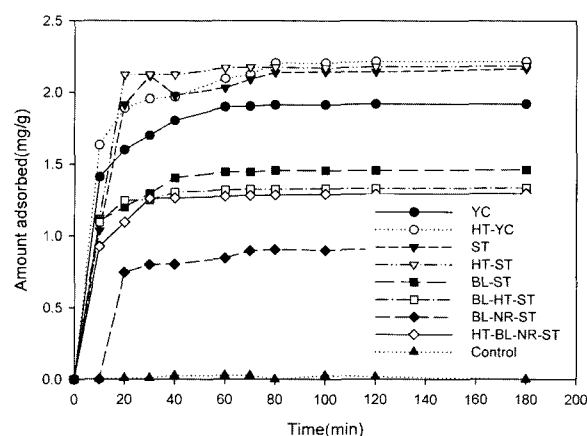


Fig. 1 Effect of contact time on the removal of nitrate by different adsorbents

3.2 흡착동역학

다양한 방법으로 전처리된 8종의 황토 및 퇴적물 흡착제에 의한 흡착반응의 동역학을 조사하기 위하여 1차 및 2차 흡착 동역학 모델과 흡착제 내부확산모델을 이용하여 흡착 실험결과를 해석하였다. 시험된 시료들의 질산염 흡착 반응에 대한 1차 흡착 동역학 모델에 의한 설명 가능 여부는 Lagergreen에 의해 제안된 아래의 식(1)을 이용하여 회귀분석함으로써 평가 가능하다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

여기서, q_e 및 q_t는 각각 평형상태 및 시간 t에서 단위 중량의 흡착제(g)에 흡착된 질산염의 양(mg)이다. k₁(min⁻¹)은 1차 흡착 속도상수이다. 1차 흡착 동역학 모델에 의한 해석결과 상관도계수(r²)가 0.88에서 0.98 사이로 크게 높지 않았으며, 계산에 의해 구한 평형 흡착량(q_e)은 실험결과와 큰 차이를 보였다. 이 결과는 1차 흡착 동역학 모델로 시험된 물질들의 흡착반응을 적절히 설명할 수 없음을 나타낸다. 따라서, 실험결과를 식(2)와 같은 흡착용량에 기초를 둔 2차 흡착 동역학 모델을 이용하여 해석하였다.

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

여기서, k_2 (g/min mg)는 2차 흡착속도상수이다. 2차 흡착 동력학 모델에 의한 해석으로부터 얻어진 상관도계수는 0.999 이상이었으며, Fig. 2에서 보는 바와 같이 좋은 일치율을 보였다. 또한, 계산에 의해 얻어진 평형 흡착량은 실험에서 구한 값과 유사하였다.

Table 1 Adsorption rate constant and regression coefficient for different materials

Adsorbents	q_c^{exp} (mg/g)	1st order kinetic model			2nd order kinetic constant			Intraparticle diffusion model	
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2	$k_{p,2}$	R^2
YC	1.87	0.60	1.23	0.98	0.14	1.97	0.99	0.12	0.99
HT-YC	2.12	0.05	1.43	0.95	0.10	2.28	0.99	0.06	0.98
ST	2.13	0.04	0.83	0.89	0.08	2.25	0.99	0.48	0.96
HT-ST	2.19	0.05	0.52	0.88	0.13	2.10	0.99	0.45	0.90
BL-ST	1.39	0.06	0.67	0.96	0.20	1.49	0.99	0.09	0.99
BL-HT-ST	1.27	0.04	0.34	0.93	0.41	1.35	0.99	0.06	0.94
BL-NR-ST	0.84	0.04	0.49	0.96	0.24	0.93	0.99	0.03	0.99
BL-NR-HT-ST	1.23	0.04	0.40	0.93	0.28	1.32	0.99	0.14	0.99

(Units: k_1, min^{-1} ; $q_e, \text{cal} \cdot \text{mg/g}$; $k_2, \text{g/mg} \cdot \text{min}$; $q_e, \text{cal} \cdot \text{mg/g}$; $k_{p,2}, \text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})^2$)

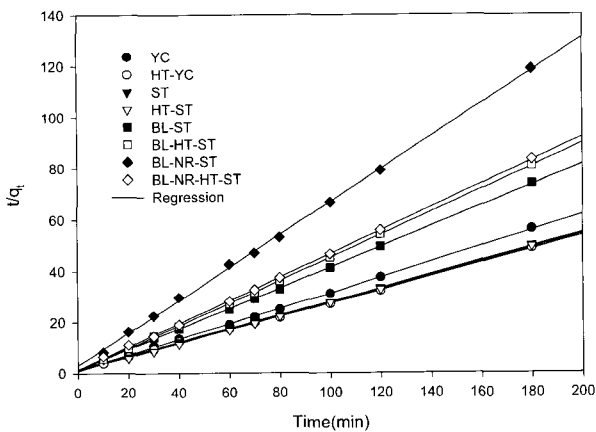


Fig. 2 Plot for 2nd order model for nitrate adsorption by different materials

확산모델에서 흡착시간 경과에 따른 흡착량은 $(Dt/r^2)^{1/2}$ 에 따라 변한다. 여기서, r 은 흡착제의 반경이며, D 는 흡착제 내부의 용매 확산계수이다. 흡착이 진행되는 동안 흡착제 내부에서의 확산이 전체 흡착반응을 지배하는 율속단계인 경우 아래 식 (3)에 의해 선형화시킬 수 있다.

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (3)$$

따라서, 흡착제 입자내부에서의 확산이 율속단계인지를 평가하기 위하여 Fig. 3에서와 같이 $t^{1/2}$ 에 대해 q_t 를 회귀분석하였다. 이 구간동안의 흡착제 내부에서의 확산속도 상수(k_p) 및 상관도 계수는 Table 1에 제시하였다. 이때 입자 내부에서 확산이 율속단계가 되는 선형 구간은 흡착반응초기에 나타났으며, 이 결과는 초기에 액상으로부터 흡착제 입자표면으로의 물질전달이 제한되지 않았음을 나타내는 것으로 흡착 실험을 200rpm의 높은 교반강도 조건에서 수행하였기 때문인 것으로 평가되었다. 그러나, 시험된 황토 및 퇴적물 시료에 대한 곡선이 원점을 통과하지 않는 것으로 평가되어 흡착제 공극내부의 확산이 유일한 율속단계가 아닌 것으로 평가되었다. 퇴적물과 얼치리한 퇴적물의 경우 시험된 다른 흡착제에 비해 질산염의 내부확산 속도가 비교적 빠른 것으로 평가되었다. 흡착용량과 흡착속도 및 기작에 대한 이상의 평가결과는 얼치리 등의 방법으로 적절하게 전처리된 퇴적물 및 황토의 경우 해수에 함유된 질산염의 제거를 위해 사용될 수 있음을 나타낸다.

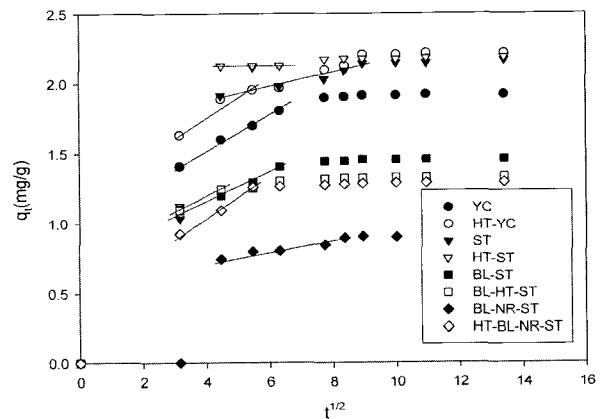


Fig. 3 Plot of intraparticle diffusion model nitrate adsorption by different materials

3.3 등온흡착식

흡착공정에서 등온흡착평형에 대한 해석 결과는 흡착 시스템의 설계에 있어서 대단히 중요한 정보를 담고 있다. Langmuir 등온흡착식은 다음 식 (4) 와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (4)$$

여기서, C_e 는 질산염의 흡착평형농도(mg/L)이며, Q_0 는 흡착제의 흡착용량(mg/g)이며, b 는 흡착에너지(L/mg)와 관련된 상수이다. 다양하게 전처리 된 연안 퇴적물 및 황토에 대한 질산염의 등온흡착공정이 Langmuir 식을 따른다면, C_e/q_e 를 C_e 에 대하여 회귀분석하여 b 와 Q_0 를 구할 수 있다(Fig. 4). 본 연구에서 수행한 흡착실험으로부터 계산된 Q_0 와 b 는 Table 2에 제시하였다. 식 (5)에서 보여주는 것과 같은 Freundlich 등온흡착식은 다양한 흡착공정을 설명하기 위하여 사용하여 온 또다른 방법이다. (Zimmy et al., 2005)

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

여기서, K_f 그리고 n 은 각각 흡착능과 흡착강도에 영향을 미치는 상수들이다. $\log q_e$ 에 대한 $\log C_e$ 의 선형 회귀분석결과는 시험된 흡착특성이 Freundlich 등온흡착식을 따름을 보여준다(Fig. 5). K_f 와 n 은 절편과 기울기로부터 구하였으며, Table 2에 제시하였다. 일반적으로 K_f 값이 증가하면 흡착용량이 증가한다. K_f 값은 퇴적물이 질산염의 흡착에 더욱 효과적임을 보여준다. n 값의 경우에 $1/n$ 의 값이 그래프의 기울기이므로 n 값이 작을수록 흡착속도가 빠름을 의미한다. 열처리된 퇴적물의 경우 n 값이 0.023으로 가장 낮은 값을 나타내었으며 흡착속도가 가장 빠르며, 나머지의 여러 방법으로 전처리한 퇴적물의 경우도 황토의 n 값인 0.239와 비교해서 흡착속도가 빠른편으로 흡착이 용이함을 알 수 있으므로 퇴적물을 이용한 흡착은 가능성이 있어 보인다. 열처리에 의해 퇴적물의 표면적이 전처리되어 흡착능이 향상된 것으로 사료된다. Freundlich 식에 의한 회귀분석에서 상관도 계수는 0.91~0.99로서 비교적 높은 것으로 평가되었다.

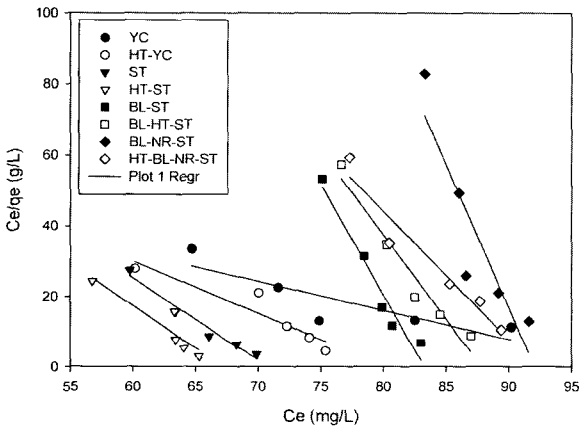


Fig. 4 Langmuir plots for adsorption of nitrate by different adsorbents

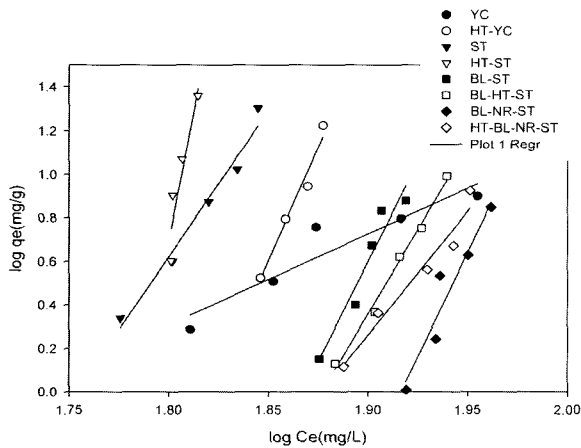


Fig. 5 Freundlich plots for adsorption of nitrate by different adsorbents

Langmuir 등온흡착식으로 해석한 결과 상관도계수가 0.74~0.96으로 큰 편차를 보였으며, Langmuir 등온상수인 Q_0 및 b 의 값이 음으로 평가되었다. 이 결과는 시험된 흡착재를 이용한 질산염의 흡착공정이 Langmuir 모델로 적절히 설명할 수 없음을 의미한다. 이 것은 흡착재 표면의 불균일성에 기인한 것으로 평가된다.

Table 2 Isotherm constants for different materials

Adsorbent	Langmuir isotherm		
	Q_0	b	R^2
YC	-1.227	-0.010	0.744
HT-YC	-0.679	-0.012	0.872
ST	-0.429	-0.014	0.968
HT-ST	-0.417	-0.015	0.838
BL-ST	-0.160	-0.012	0.951
BL-HT-ST	-0.211	-0.011	0.950
BL-NR-ST	-0.124	-0.011	0.822
HT-BL-NR-ST	-0.276	-0.011	0.937
Adsorbent	Freundlich isotherm		
	K_f	n	R^2
YC	5.88×10^{-8}	0.239	0.887
HT-YC	4.66×10^{-39}	0.048	0.969
ST	2.35×10^{-24}	0.074	0.974
HT-ST	6.23×10^{-48}	0.023	0.927
BL-ST	5.11×10^{-35}	0.054	0.933
BL-HT-ST	6.34×10^{-30}	0.064	0.991
BL-NR-ST	1.02×10^{-37}	0.052	0.916
HT-BL-NR-ST	4.24×10^{-22}	0.088	0.959

4. 결론

연안 준설퇴적물을 열처리, 생물침출공정을 이용한 중금속 처리, 중화처리 등의 다양한 방법으로 전처리한 재료를 이용하여 연안해수에 함유된 질산염의 흡착특성에 대한 실험실적 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 흡착실험에 사용된 8가지 종류의 흡착재의 흡착속도를 평가한 결과 2차 동역학 모델에 잘 따랐으며, 전처리하지 않은 퇴적물과 열처리한 퇴적물이 다른 시료에 비해 질산염의 내부확산 속도가 비교적 빠른 것으로 평가되었다.
2. 전처리된 퇴적물의 흡착평형시간은 생물침출-열처리 퇴적물이 17분으로 가장 짧았으며 생물침출-중화-열처리 퇴적물과 생물침출퇴적물이 열처리 황토보다 빠르게 흡착되는 것으로 평가되었다.
3. 시험된 재료들에 대한 흡착공정은 Freundlich 등온흡착식에 의해 효과적으로 해석할 수 있었으며, 전처리한 퇴적물의 흡착속도는 황토에 비해 빠른 것으로 평가되었다.
4. 준설퇴적물의 질산염 흡착능은 생물침출, 중화등에 의해 감소하였으나, 열처리에 의해 다소 향상시킬 수 있었다.

5. 연안 퇴적물의 경우 적절하게 전처리 할 경우 연안해수에 함유된 질산염의 제거를 위한 흡착제로 활용 가능성이 큰 것으로 평가되었다.

참 고 문 헌

[1] 김평중, 허승, 윤성종 (2002), "황토살포에 의한 해수중 영양 염류의 흡착제거기구", J. Korean Fish. Soc, Vol. 35, No. 2, pp. 146-154
[2] Kargi, F. and Ozmihci, S.(2004), "Comparison of adsorption performances of powdered activated sludge and powdered activated carbon for removal of turquoise blue yestaff", Process Biochemistry, Vol. 40, pp. 2539-2544

[3] Öztürk., N. and Bekta's, T. E. (2004), "Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials", The Journal of Hazardous Materials B112, pp. 155-162.
[4] Sabah, E., Turan, M., and Celik, M. S.(2002), "Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid-and heat-activated sepiolites", Water Resarch, Vol. 36, pp. 3957-3964.
[5] Zimmy, T., Fingueneisel, G., Cossarutto, L., and Weber, J. V.(2005), "Water vapor adsorption on activated carbon preadsorbed with naphtalene", The Journal of colloid and Interface Science, Vol. 285, pp.56-60

원고접수일 : 2005년 4월 6일

원고채택일 : 2005년 7월 25일