

2010年 8月

碩士學位論文

중금속, DOM 및 슬러지 입자간의
화학적 상호작용

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金 權 昊

중금속, DOM 및 슬러지 입자간의
화학적 상호작용

Chemical interactions of
Heavy metals, DOM, and sludge particulates

2010年 8月 25日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金 權 昊

중금속, DOM과 슬러지 입자간의
화학적 상호작용

指導教授 丁梧鎭

이 論文을 工學碩士 學位申請 論文으로 提出함.

2010年 4月 日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金 權 昊

金權昊의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 金 時 郁 印

委 員 朝鮮大學校 教授 全 榮 男 印

委 員 朝鮮大學校 教授 丁 梧 鎮 印

2010年 5月 日

朝鮮大學校 大學院

TABLE OF CONTENTS

| | |
|--|-----|
| TABLE OF CONTENTS | I |
| LIST OF TABLE | III |
| LIST OF FIGURES | IV |
| Abstract | VII |
| 제 1 장 서 론 | 1 |
| 제 2 장 이론적 배경 | 2 |
| 2.1. 화학적 반응 | 2 |
| 2.2. 시스템 내의 물질수지 | 3 |
| 2.3. 중금속 이온 흡수 모델의 유도 | 4 |
| 2.4. Linear range에 관한 연구 | 7 |
| 제 3 장 실험 재료 및 방법 | 15 |
| 3.1. 실험재료 | 15 |
| 3.1.1. 슬러지 | 15 |
| 3.1.2. 중금속 | 15 |
| 3.2. 실험방법 | 17 |
| 3.2.1. 슬러지의 화학적 특성과 구조 분석 | 17 |
| 3.2.2. 중금속 분석 및 DOM 측정 | 17 |
| 3.2.3. 중금속이온의 흡수 | 17 |
| 제 4 장 결 과 및 고 찰 | 19 |
| 4.1. 슬러지의 화학적 특성과 구조 분석 | 19 |
| 4.1.1. 슬러지의 화학적 특성 분석 | 19 |
| 4.1.2. 슬러지의 구조 분석 | 26 |
| 4.2. 슬러지 입자에 콜로이드 용액과 중금속 이온의 상호작용 | 29 |
| 4.2.1. pH 변화에 따른 슬러지 입자의 콜로이드 용액 상태에 대한 영향 | 29 |
| 4.2.2. pH 변화에 따른 중금속 이온의 형태에 대한 영향 | 39 |
| 4.2.3. pH 변화에 따른 반응시간의 영향 | 44 |
| 4.2.4. pH 변화에 따른 콜로이드 용액 중의 SS 와 초기 중금속이온의 농도에 대한 영 향 | 49 |
| 4.2.5. pH 변화에 따른 중금속이온의 흡수와 DOM의 관계 | 58 |

| | |
|---|----|
| 4.3. SOM ⁺ 착이온의 화학적 조성 및 구조 분석 | 60 |
| 제 5 장 결 론 | 63 |
| 참고문헌 | 65 |

LIST OF TABLE

| | |
|--|----|
| Table 1. Heavy metals used | 16 |
| Table 2. Elemental Analysis | 20 |
| Table 3. EDS analysis for amount of elementals (%) in sludge | 22 |
| Table 4. XRD analytical results of pure sludge | 24 |
| Table 5. Representative FT-IR spectrum bands of pure sludge | 28 |
| Table 6. SS measurements of treated((1)Fresh sample with aeration;(2)Fresh sample without aeration; and (3)Preserved sample without aeration.)sludge | 31 |
| Table 7. SS concentration controlled of untreated sludge to discuss effect of single and multi type heavy metals uptake | 40 |
| Table 8. SS concentration controlled of untreated sludge to discuss reaction rates of multi type heavy metals uptake | 45 |
| Table 9. SS concentration controlled of untreated sludge to discuss effect of Cd(II) and Cr(III) uptake on SS concentration | 50 |
| Table 10. SS concentration controlled of untreated sludge to discuss effect of Zn(II) uptake on SS concentration | 54 |
| Table 11. Representative wavenumber of Cr(III)-uptake (at pH 7) sludge | 62 |

LIST OF FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1. General form of heavy metals uptake. (R) - pH relationship | 6 |
| Figure 2. General Langmuir isotherm | 8 |
| Figure 3. Effects of heavy metal loading on heavy metal uptake | 10 |
| Figure 4. Effects of pH and loading one metal uptake | 12 |
| Figure 5. An Example of linear plot for Equation 1.34 | 12 |
| Figure 6. Standard curve of COD _{cr} | 18 |
| Figure 7. EDS spectrum of pure sludge | 21 |
| Figure 8. XRD patterns of pure sludge | 23 |
| Figure 9. SEM photographs of pure sludge | 25 |
| Figure 10. FT-IR spectrum of pure sludge | 27 |
| Figure 11. Influence of sludge conditions and pH on Cu(II), Ni(II), Co(II) and Pb(II) uptake by treated sludge(single metal type) ; SS=1.7 g/L for fresh sample and 1.9 g/L for preserved sample, Initial heavy metal concentration C ₀ =100 μM ; Field ionic strength ; Equilibration time=4 hours | 35 |
| Figure 12. Influence of sludge conditions and pH on Zn(II), Cd(II) and Cr(III) uptake by treated sludge(single metal type) ; SS=1.7 g/L for fresh sample and 1.9 g/L for preserved sample, Initial heavy metal concentration C ₀ =100 μM ; Field ionic strength ; Equilibration time=4hours | 36 |
| Figure 13. Organic matter dissolution during Cu(II), Ni(II), Co(II) and Pb(II) uptake(single metal type) experiments. Conditions are same as Figure 11. | 37 |
| Figure 14. Organic matter dissolution during Zn(II), Cd(II) and Cr(III) uptake(single metal type) experiments. Conditions are same as Figure 12 | 38 |
| Figure 15. Influence of metal type and pH on Heavy metal uptake by untreated sludge particulates(single metal type). ; SS=2.0 g/L, Initial heavy metal concentration C ₀ =100 μM ; Field ionic strength ; Equilibration time=4hours | 41 |
| Figure 16. Influence of metal type and pH on Heavy metal uptake by untreated sludge particulates(multi metal type). ; SS=1.8 g/L, Initial heavy metal concentration C ₀ =100 μM ; Field ionic strength ; Equilibration time=4hours | 42 |

| | |
|---|----|
| Figure 17. COD concentration analysed during heavy metal uptake experiments. (multi metal type)Conditions are same as Figure 16 | 43 |
| Figure 18. Influence of equilibration time and pH on Cu(II), Ni(II), Co(II) and Pb(II) by untreated sludge particulates(multi metal type). ; SS=1.8 g/L, Initial heavy metal concentration $C_0=100 \mu\text{M}$; Field ionic strength ; Equilibration time=1,2,4 and 24hours | 46 |
| Figure 19. Influence of equilibration time and pH on Zn(II), Cd(II) and Cr(III) uptake by untreated sludge particulates(multi metal type). ; SS=1.8 g/L, Initial heavy metal concentration $C_0=100 \mu\text{M}$; Field ionic strength ; Equilibration time=1, 2, 4 and 24hours | 47 |
| Figure 20. Organic matter dissolution during heavy metal uptake experiments. Conditions are same as Figure 18 and 19 | 48 |
| Figure 21. Influence of SS concentrations and pH on Cd(II) and Cr(III) uptake by untreated sludge particulates. ; SS=1.8, 3.6, 7.2, 11.1 and 14.0 g/L, Initial heavy metal concentration $C_0=100 \mu\text{M}$; Field ionic strength ; Equilibration time=1hour | 51 |
| Figure 22. Organic matter dissolution during Cd(II) and Cr(III) uptake experiments. Conditions are same as Figure 21 | 52 |
| Figure 23. Influence of SS concentration on Zn(II) uptake by untreated sludge particulates at pH 4. ; SS=2, 4, 8, 10, 20, 30 and 40 g/L, Initial heavy metal concentration $C_0=100 \mu\text{M}$; Field ionic strength ; Equilibration time=1 hour | 55 |
| Figure 24. Organic matter dissolution during Zn(II) uptake experiments. Conditions are same as Figure 23 | 56 |
| Figure 25. Influence of Initial heavy metal concentration on Zn(II) uptake by untreated sludge particulates with SS concentration controlled constantly. ; SS=20 g/L, Initial heavy metal concentration $C_0= 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600$ and $700 \mu\text{M}$; Field ionic strength ; Equilibration time=1 hour | 56 |
| Figure 26. Organic matter dissolution during Heavy metal uptake experiments. Conditions are same as Figure 16 | 59 |

Figure 27. FT-IR spectrum of Cr(III) absorbed (at pH 7) on untreated sludge
particulates 61

Abstract

Chemical interactions of Heavy metals, DOM, and sludge particulates

By Kim, Keun Ho

Advisor : Prof. Jung, Oh Jin, Ph.D.

Department of Environmental Engineering,
Graduate School of Chosun University

The objective of this study is to viability of sludge on heavy metal uptake by sludge particulates and influence of pH and DOM concentrations on amount of heavy metal uptake.

The sludge conditions as follows: (1) Fresh sample with aeration; (2) Fresh sample without aeration; and (3) Preserved sample without aeration. And Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) and Cr(III) were selected for this study.

Chemical composition have the carbon, hydrogen, nitrogen, phosphorus compounds and structure is crystalline solid type as quartz, albite, muscovite, and halite. The results indicate that the sludge viability and the aeration conditions do not significantly effect heavy metal uptake. These results indicate that heavy metal uptake by sludge particulate is a physical-chemical process, which is not influenced to the sludge viability. And the results showed that the influence of single or multi heavy metal type do not significantly different on heavy metal uptake. The pH adjusted in this study

significantly effects on heavy metals absorbed by sludge particulates. Under acidic and neutral pH conditions, the uptake of all heavy metals by sludge particulates have been increased. However, in the alkaline pH region, the uptake of Cu(II) decreases with the increase of pH primarily due to the high DOM concentration in high pH conditions. At pH greater than 8, the COD concentration increases significantly. Distinctly, the increase of COD caused the decrease of heavy metal uptake. This results demonstrated that DOM and heavy metals can form heavy metal-DOM complexes which are not adsorbable by sludge particulates. Thus the heavy metal uptake of these heavy metals decreases at high DOM concentration. Heavy metals and sludge have been interacted by absorption, and heavy metals have been coordinated by carbonyl, nitrate, and ammine ligand of DOM and sludge particulates.

제 1 장 서 론

중금속, DOM(Dissolved organic matter), 및 슬러지 입자들은 수처리 공정 중에 동시 존재한다. 따라서 중금속, DOM, 및 슬러지 입자들의 상호작용은 물리-화학적 인자에 의해 제어가 가능하나, 슬러지의 생물학적인 인자에는 영향을 받지 않으므로 슬러지 입자에 의한 중금속이온의 흡수는 슬러지의 대사 작용과는 무관하다¹⁾.

슬러지 입자에 의한 중금속 흡수에 영향을 주는 중요한 인자는 pH 이며 중금속의 복합체중의 DOM의 양은 중금속이온의 흡수율을 감소시킨다. 또한 pH는 중금속과 슬러지 표면 사이에서 양성자 첨가반응, 슬러지로부터 DOM의 유리 및 용존 유기리간드 생성 등에 영향을 준다.²⁻³⁾ Cd(II)과 Zn(II)의 경우, pH 4에서 15~20 %가량의 흡수율을 나타내었으나, pH 10에서 흡수율은 90 %를 상회하였다. 이와 대조적으로 Cu(II)의 경우, pH 7~8 영역에서 가장 높은 흡수율을 나타냈었으나, pH가 8보다 증가하였을 때 흡수율은 감소하였다. 높은 pH 범위에서 Cu(II)의 흡수율이 감소한 이유는 Cu(II)-DOM의 착물이 형성되었기 때문이다⁴⁾.

우리나라에서 배출되는 도시 슬러지와 중금속이온의 상호작용에 미치는 영향이 이미 발표된 서구의 슬러지와 중금속이온과의 상호작용에 미치는 영향¹⁾과 얼마나 다른지 또한 SS나 DOM과 금속이온이 착이온복합체를 형성할 때, 슬러지입자와 DOM의 탈양성자 반응이 착물복합체 형성반응에 영향을 준다는 이론적 배경²⁻³⁾을 실험적으로 검토하여 그 결과에 따라 형성된 착이온 복합체의 화학적 구조를 검토해 보고자 본 연구를 수행하였다.

따라서 본연구의 목적은 슬러지 입자에 의한 중금속 흡수에 대한 생물학적 조건, pH 및 DOM의 농도변화에 대한 실험 중금속 이온에 대한 흡수율을 조사하여 pH, DOM, 및 슬러지의 생물학적 상태의 변화, 수중에 존재하는 중금속 이온의 형태, 슬러지의 농도 및 중금속 이온의 농도 변화에 따른 슬러지 입자와 중금속이온의 화학적 상호작용을 검토함과 동시에 최적 pH 조건에서 중금속 이온이 흡수 된 슬러지의 화학적 특성과 구조의 변화를 검토하여 SS와 DOM에 의해 형성된 중금속 착물복합체의 1차 예상구조를 밝히는데 있다.

제 2 장 이론적 배경

2.1. 화학적 반응

수처리 공정 내에서 슬러지 입자들과 DOM은 중금속이온들과 상호작용을 한다. 이들은 또한 양성자와도 상호작용을 한다. 이들의 반응들을 아래의 식과 같이 설명할 수 있다.

(1) DOM의 탈 양성자화



(2) 슬러지 입자표면의 탈 양성자화



(3) 중금속-DOM의 착물화



(4) 중금속-슬러지의 착물화



여기서,

HL 과 L^- = 양성자화 된 그리고 탈 양성자화 된 DOM

SOH 와 SO^- = 양성자화 된 그리고 탈 양성자화 된 슬러지 입자의 표면

M^{2+} = 중금속 이온

K_a , K_H , K_L , 및 K_s = DOM의 산도 상수, 슬러지 입자표면의 산도 상수, 중금속-DOM의 안정화 상수, 및 중금속-슬러지의 안정화 상수.⁵⁾

그리고 산도 상수와 안정화상수는 다음과 같이 설명 할 수 있다.

$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad (1.5)$$

$$K_H = \frac{[H^+]\{SO^-\}}{\{SOH\}} \quad (1.6)$$

$$K_L = \frac{[ML^+]}{[M^{2+}][L^-]} \quad (1.7)$$

$$K_s = \frac{\{SOM^+\}}{[M^{2+}]\{SO^-\}} \quad (1.8)$$

2.2. 시스템 내의 물질수지

(1) 용존 된 리간드의 평형

$$L_T = [HL] + [L^-] + [ML^-] \quad (1.9)$$

(2) 슬러지 입자 표면에서의 평형

$$S_T = \{SOH\} + \{SO^-\} + \{SOM^+\} \quad (1.10)$$

(3) 중금속의 평형

$$M_T = \{SOM^+\} + M_D \quad (1.11)$$

$$M_D = [ML^+] + [M^{2+}] \quad (1.12)$$

여기서, M_D = 용존 된 총 중금속 농도.

2.3. 중금속 이온 흡수 모델의 유도

앞의 식 1.5, 1.7 과 식 1.9를 통해 하나의 식으로 얻을 수 있다.

$$[ML^+] = \frac{\alpha_a K_L L_T [M^{2+}]}{1 + \alpha_a K_L [M^{2+}]} \quad (1.13)$$

$$\text{여기서, } \alpha = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \quad (1.14)$$

1.12 식과 1.13 식을 결합하여 하나의 식으로 표현 할 수 있다.

$$[M^{2+}] = \frac{\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1 + \sqrt{[\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1]^2 + 4\alpha_a K_L M_D}}{2\alpha_a K_L} \quad (1.15)$$

그리고 1.6, 1.8 식과 1.10 식을 통해 하나의 식을 얻을 수 있다.

$$\{SOM^+\} = \frac{\alpha_H K_S S_T [M^{2+}]}{1 + \alpha_H K_S [M^{2+}]} \quad (1.16)$$

또는, 1.17 식과 같이 표현 할 수 있다.

$$\Gamma = \frac{\alpha_H K_S \Gamma_m [M^{2+}]}{1 + \alpha_H K_S [M^{2+}]} \quad (1.17)$$

$$\text{여기서, } \alpha_H = \frac{K_H}{[H^+] + K_H} \quad (1.18)$$

1.15 식과 1.17 식을 통해 아래와 같은 중금속 흡수식으로 일반화 할 수 있다.

$$\Gamma = \frac{\alpha_H K_S \Gamma_m \frac{\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1 + \sqrt{[\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1]^2 + 4\alpha_a K_L M_D}}{2\alpha_a K_L}}{1 + \alpha_H K_S \frac{\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1 + \sqrt{[\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1]^2 + 4\alpha_a K_L M_D}}{2\alpha_a K_L}} \quad (1.19)$$

또한, 수용액과 고상간의 중금속 이온의 분배에 대해 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$f = \frac{M_D}{\Gamma SS} = \frac{M_D \left\{ 1 + \alpha_H K_S \frac{\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1 + \sqrt{[\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1]^2 + 4\alpha_a K_L M_D}}{2\alpha_a K_L} \right\}}{\alpha_H K_S \Gamma_m SS \frac{\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1 + \sqrt{[\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1]^2 + 4\alpha_a K_L M_D}}{2\alpha_a K_L}} \quad (1.20)$$

그러므로 1.19 식을 통해 아래와 같은 중금속 흡수의 백분율 함수로 설명 할 수 있다.

$$R = \frac{\Gamma SS}{\Gamma SS + M_D} = \frac{1}{1 + f} = \left[1 + \frac{M_D \left\{ 1 + \alpha_H K_S \frac{\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1 + \sqrt{[\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1]^2 + 4\alpha_a K_L M_D}}{2\alpha_a K_L} \right\}}{\alpha_H K_S \Gamma_m SS \frac{\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1 + \sqrt{[\alpha_a K_L (M_D - L_T) - 1]^2 + 4\alpha_a K_L M_D}}{2\alpha_a K_L}} \right]^{-1} \quad (1.21)$$

Figure 1은 pH와 DOM의 영향에 대한 중금속 흡수의 관계를 보여주고 있다.

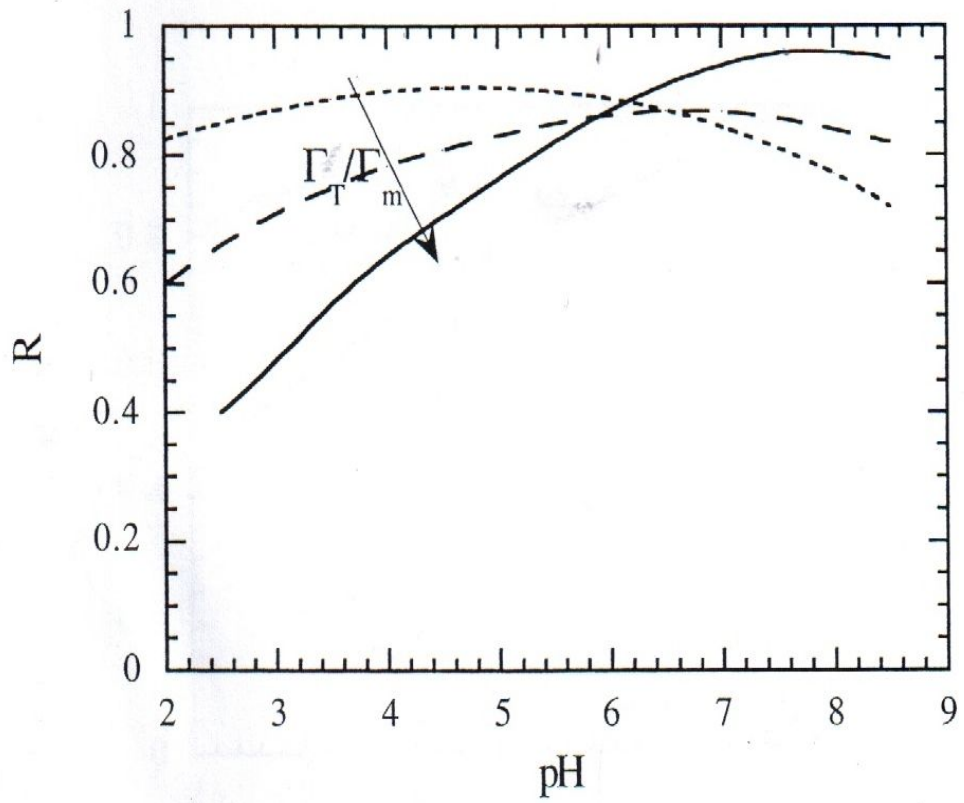


Figure 1. General form of heavy metal uptake (R) - pH relationship¹⁾

2.4. Linear range의 연구

(1) Langmuir 등온선의 linear range

Langmuir 등온선의 식은 다음과 같다.

$$\Gamma = \frac{K\Gamma_m C}{1+KC} \quad (1.22)$$

1.22 식은 1.23 식과 같이 변형이 된다.

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{KC}{1+KC} \quad (1.23)$$

Figure 2는 식 1.23의 그래프이다.

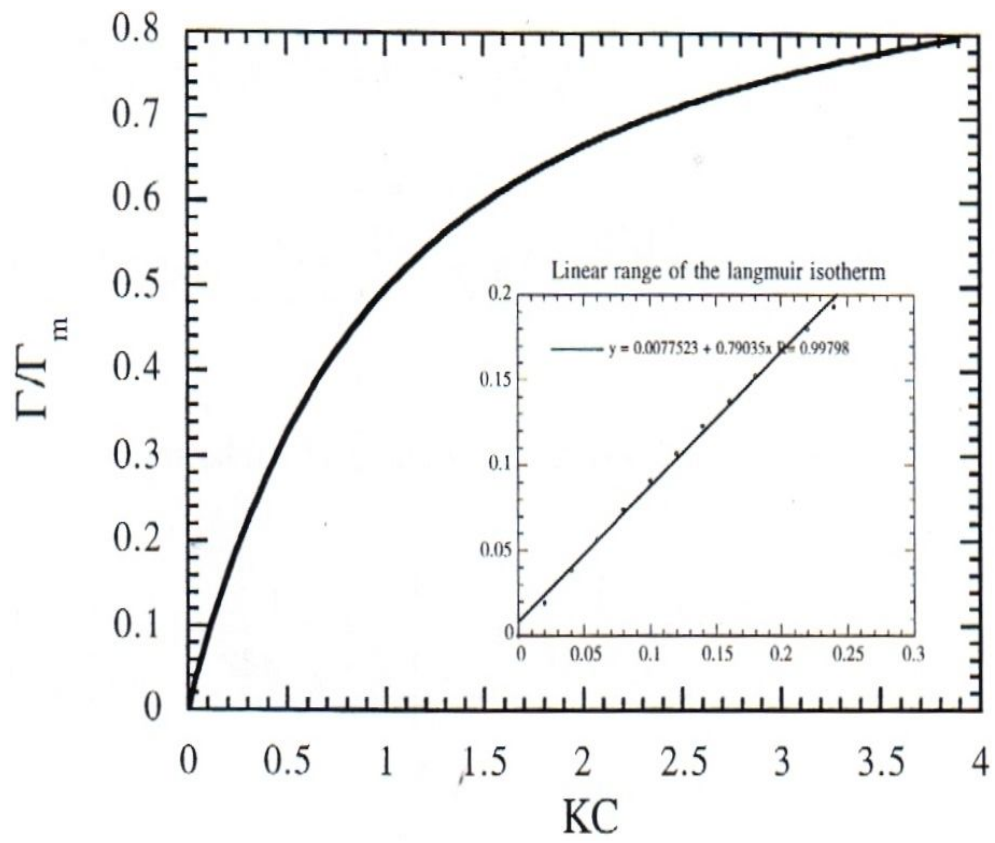


Figure 2. General Langmuir isotherm¹⁾

(2) 초기 중금속 이온 농도의 영향

식 1.22를 통해 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$C = \frac{\Gamma}{K(\Gamma_m - \Gamma)} \quad (1.24)$$

따라서, 총 중금속 이온의 농도를 다음과 같이 설명 할 수 있다.

$$\Gamma_T = \Gamma + \frac{C}{SS} = \frac{\Gamma}{SSK(\Gamma_m - \Gamma)} \quad (1.25)$$

여기서, Γ_T 는 총 중금속 이온의 농도이며, Γ_m 은 흡수된 총 중금속 이온의 농도이다. 그리고 Γ 은 실제 흡수된 중금속 이온의 농도이다.

그리고 식 1.25를 다음과 같이 정리 할 수 있다.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m + \Gamma_T + \frac{1}{SSK} - \sqrt{\left(\Gamma_m + \Gamma_T + \frac{1}{SSK}\right)^2 - 4\Gamma_T\Gamma_m}}{2} \quad (1.26)$$

중금속 이온의 농도 상수와 같이 중금속 흡수의 비를 다음과 같이 설명 할 수 있다.

$$R = \frac{\Gamma}{\Gamma_T} = \frac{\frac{\Gamma_T}{\Gamma_m} + 1 + \frac{1}{SSK\Gamma_m} - \sqrt{\left(\frac{\Gamma_T}{\Gamma_m} + 1 + \frac{1}{SSK\Gamma_m}\right)^2 - \frac{4\Gamma_T}{\Gamma_m}}}{\frac{2\Gamma_T}{\Gamma_m}} \quad (1.27)$$

여기서, Γ_m/Γ_T 는 상대적인 슬러지 표면에 흡수된 중금속 이온의 농도이다.

Figure 3에서는 중금속 이온 흡수 비와 다른 $K\Gamma_m SS$ 값에서의 상대적인 중금속 이온 농도의 관계를 보여주고 있다.

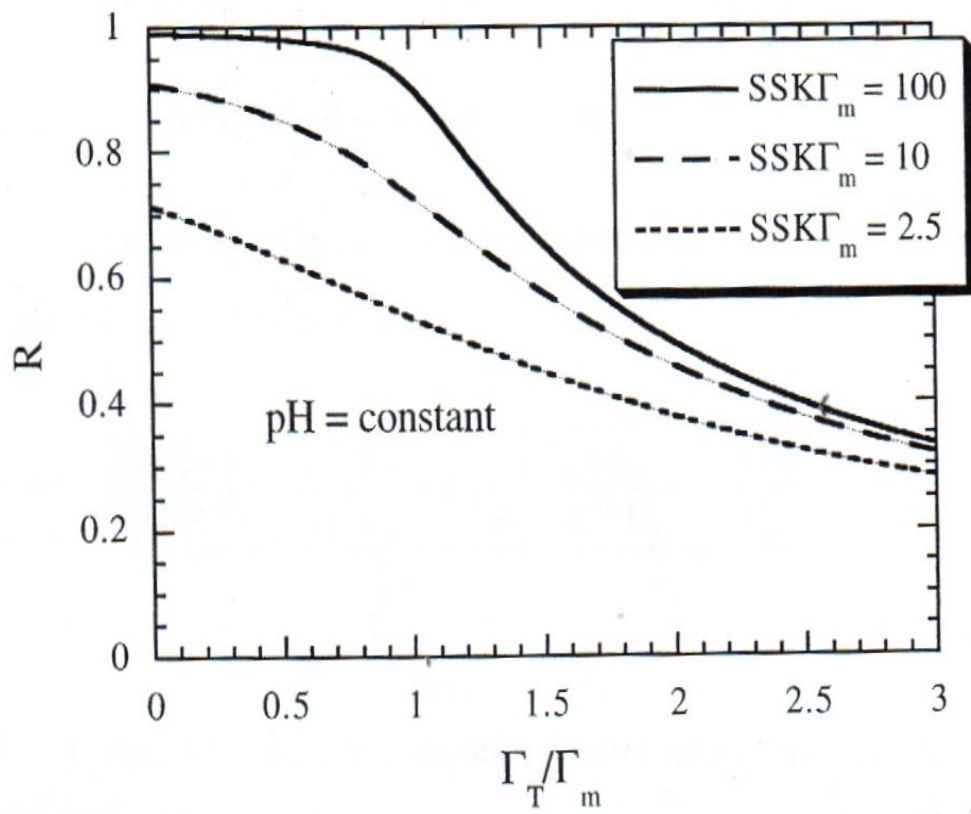


Figure 3. Effects of heavy metal loading on heavy metal uptake¹⁾

Figure 3.에서 $SSK\Gamma_m$ 은 흡수력(K)과 흡수된 총 중금속 이온의 농도($SS\Gamma_m$)로 설명된다. 슬러지 입자에 의한 중금속 이온의 흡수가 되기 위해서는 $\log K$ 값이 3보다 커야한다. $SS = 2.0 \text{ g/L}$, 그리고 $\Gamma = 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/g-SS}$ 라고 가정하면, $SSK\Gamma_m$ 은 3보다 크다. $SSK\Gamma_m = 10$ 인 곡선을 통해 중금속 이온 흡수는 슬러지 입자에 의해 일어남을 알 수 있다. 또한, 이 곡선에서는 $\Gamma_T/\Gamma_m < 0.3$ 때, 중금속 이온의 흡수(R)의 비가 일정함을 보여준다. 이것은 중금속 이온의 흡수가 선형범위에 있음을 의미한다.

(3) pH의 영향

만약 다른 pH에서 슬러지 표면과 분리된다고 가정한다면,

$$K = \alpha_1 K^{int} = \frac{K_a K^{int}}{[H^+] + K_a} \quad (1.28)$$

여기서, K_a 는 슬러지 표면에서의 산도 상수이다.

중금속 흡수식을 상대적인 중금속 부하와 pH의 함수처럼 일반화 하여 얻을 수 있다.

$$R = \frac{\frac{\Gamma_T}{\Gamma_m} + 1 + \frac{[H^+] + K_a}{K_a SSK^{int} \Gamma_m} - \sqrt{\left(\frac{\Gamma_T}{\Gamma_m} + 1 + \frac{[H^+] + K_a}{K_a SSK^{int} \Gamma_m}\right)^2 - \frac{4\Gamma_T}{\Gamma_m}}}{\frac{2\Gamma_T}{\Gamma_m}} \quad (1.29)$$

Figure 4에서는 다른 중금속 부하에서 pH 함수에 따른 중금속 흡수의 결과를 보여주고 있다. 또한, 상대적인 부하가 0.3이하에서 대부분의 중금속 흡수 곡선이 겹치는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 중금속 흡수가 선형범위에서 이뤄짐을 의미한다.

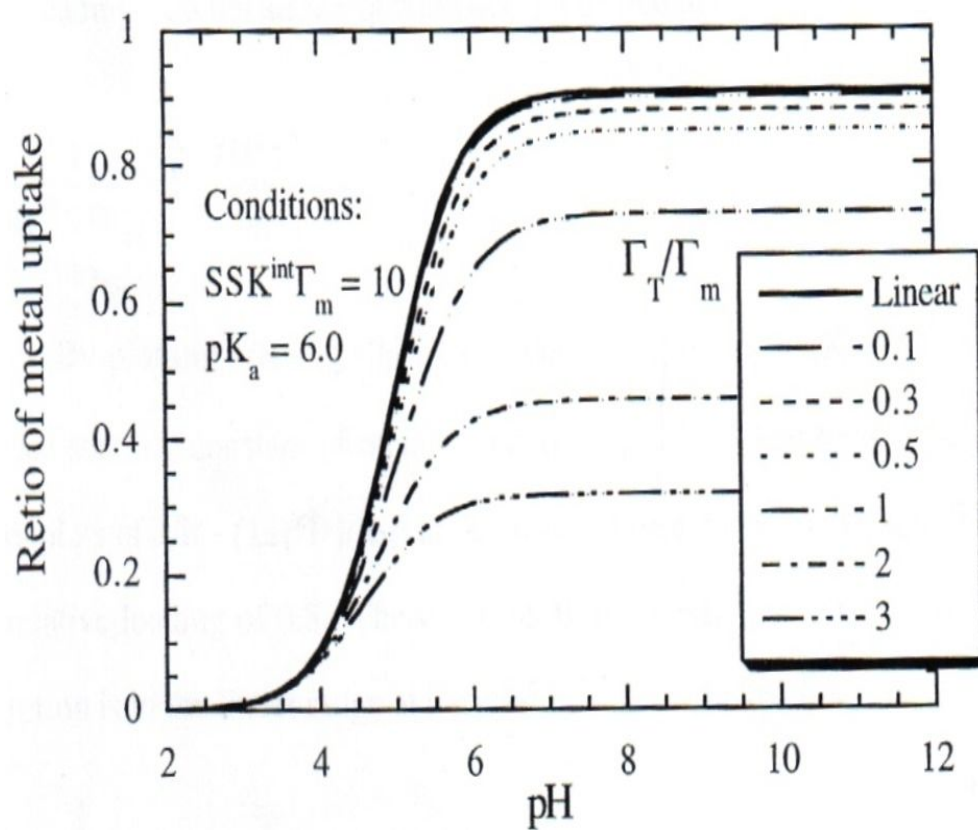


Figure 4. Effects of pH and loading one metal uptake¹⁾

만약, 중금속 흡수가 선형범위에서만 이뤄진다면, 식 1.30과 같다.

$$C = \frac{\Gamma}{KT_m} \quad (1.30)$$

따라서,

$$\Gamma_T = \Gamma + \frac{C}{SS} = \Gamma + \frac{\Gamma}{SSKT_m} \quad (1.31)$$

$$R = \frac{\Gamma}{\Gamma_T} = \frac{1}{1 + \frac{1}{SSKT_m}} = \frac{SSKT_m}{SSKT_m + 1} \quad (1.32)$$

그리고 pH의 영향을 고려한다면, 식 1.33과 같다.

$$R = \frac{SSK_H K^{int} \Gamma_m}{SSK_H K^{int} + [H^+] + K^H} \quad (1.33)$$

식 1.33은 식 1.29로 부터 유도된 식이다. 식 1.33을 선형방정식으로 변형하면,

$$\frac{1}{R} = 1 + \frac{1}{K^{int} SS \Gamma_m} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_H} \right) \quad (1.34)$$

$1/R - (1 + [H^+]/K_H)$ 그래프를 통해 $(K^{int} SS \Gamma_m)^{-1}$ 라는 기울기를 얻을 수 있다. 따라서 중금속-슬러지 착물의 고유한 안정화 상수인, K^{int} 를 얻을 수 있다. Figure 5에서는 이론적인 선형범위에서의 $1/R - (1 + [H^+]/K_H)$ 그래프는 0.3의 Γ_m/Γ_T 비를 보여주고 있다. 이 두 그래프는 겹쳐진 것을 알 수 있는데, 그렇기 때문에 우리는 Γ_m/Γ_T 비가 0.3 이하에서의 흡수율은 선형범위임 알 수 있다.

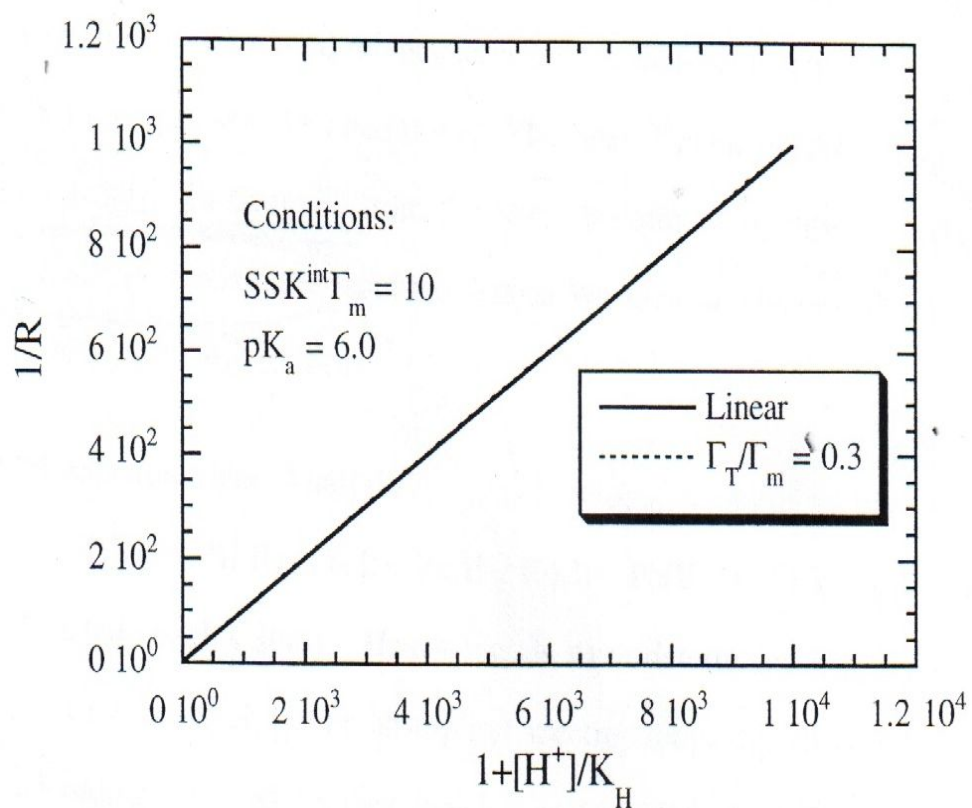


Figure 5. An Example of linear plot for Equation 1.34¹⁾

제 3 장 실험재료 및 방법

3.1. 실험재료

3.1.1. 슬러지

본 연구에서 사용된 슬러지는 광주광역시 영산강 합류지점에 위치한 제 1 하수처리장 1단계 제 2 소화조에서 채취하였으며, 채취한 슬러지는 당일 실험을 위하여 호기, 혐기 조건으로 준비하였다. 또한 동일한 슬러지를 17일 동안 4℃에서 혐기 조건으로 보존 후 실험시료로 준비하였다. 포기장치를 이용하여 슬러지를 충분히 포기 시켜 호기성시료로 하고, 아르곤 기체로 슬러지 안의 산소기체를 완전히 탈기하여 혐기성 시료로 하였다.

3.1.2. 중금속

실험에 사용한 2가 중금속 이온은 Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), 및 Cr(III)이며, 중금속 이온의 시약은 원자흡수 분광용 시약으로 일정농도로 묽혀 사용하였다.(Table 1.)

Table 1. Heavy metals used

| 시약명 | 제조회사 | 제조일자 | 농도 (mg/l) | 양 (ml) |
|---------|--------|---------|-----------|--------|
| Cu(II) | KANTO | 2009.06 | 1000 | 100 |
| Ni(II) | JUNSEI | 2008.05 | 1000 | 100 |
| Co(II) | JUNSEI | 2008.05 | 1000 | 100 |
| Pb(II) | JUNSEI | 2008.05 | 1000 | 100 |
| Zn(II) | JUNSEI | 2008.05 | 1000 | 100 |
| Cd(II) | JUNSEI | 2008.05 | 1000 | 100 |
| Cr(III) | JUNSEI | 2008.05 | 1000 | 100 |

3.2. 실험방법

3.2.1. 슬러지의 화학적 특성과 구조 분석

건조기 중에서 액상 슬러지를 70°C로 건조한 후 슬러지를 약 1 μ m의 크기로 분말화하여 슬러지의 화학적 특성과 구조 분석을 위한 시료로 하였다. 슬러지의 화학적 특성 및 구조 분석을 위해 Elemental Analyzer(Thermo Quest, EA-1110), FT-IR Spectrometer(Thermo Fisher Scientific, Nicolet-6700), XRD(D/MAX-3C), 및 SEM(JSM, 840-A)을 이용하였다.

3.2.2. 중금속 분석 및 DOM 측정

일정 pH로 조정된 슬러지용액에 실험 중금속 이온들을 흡수시킨 후 여과한 다음 상등액에 존재하는 잔류 중금속 이온들을 ICP-MS(Perkin Elmer, ELAN DRC-II)로 분석하였다. 그리고 COD는 중크롬산칼륨법으로 처리하여, HACH사의 DR/4000u Spectrophotometer로 측정하였다.⁶⁾ 또한 TOC(Total organic carbon)농도는 TOC Analyzer(Shimadzu, TOC-5000)로 측정하였다.

3.2.3. 중금속이온의 흡수

준비된 슬러지를 각각 100 ml씩 취한 후, 1.0 M-NaOH 혹은 1.0 M-HCl로 슬러지의 pH를 pH 2~12로 조정한 후 정해진 농도의 2가 금속이온 용액을 슬러지에 주입하였다. 실험에 사용된 모든 금속이온의 초기농도는 1.0×10^{-4} M로 하였다. 금속 이온 용액을 주입한 후, 진탕 배양기에서 180 rpm으로 4시간동안 슬러지-중금속이온의 화학평형 상태를 유지시킨 다음 약 30 ml의 평형용액을 취하여 원심분리기에서 12,000 rpm으로 20분 동안 고-액 분리한 후 상등액을 취하여 잔류 중금속이온의 농도와 COD를 분석하고, 고-액 분리되지 않은 평형상태의 용액을 이용하여 최종 pH를 측정하였다. COD 분석용 절대표준곡선은 Figure 6과 같다.

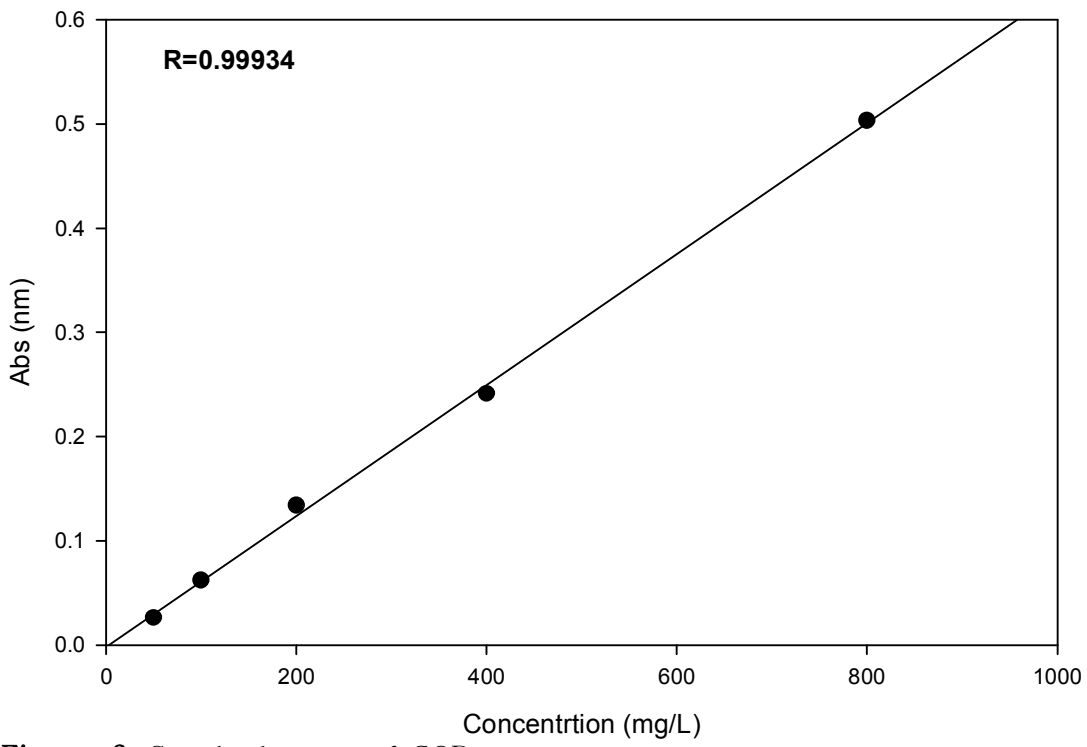


Figure. 6. Standard curve of COD_{cr}

제 4 장 결 과 및 고 찰

4.1. 슬러지의 화학적 특성과 구조 분석

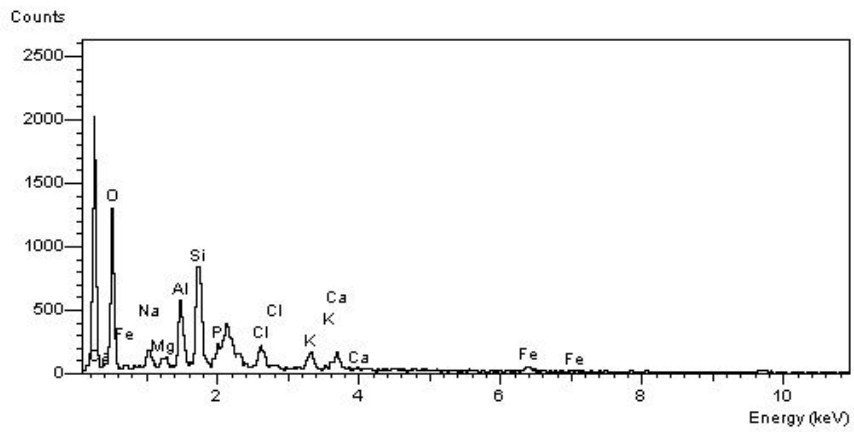
4.1.1. 슬러지의 화학적 특성 분석

순수 슬러지의 C, H, N 및 P의 함량(%)은 C ; 26.4 %, H ; 4.4 %, N ; 3.0 % 및 P ; 3.0 %의 순으로 각각 확인되었으며,(Table 2.) 이전에 연구 된 순수한 슬러지의 C, H, N의 함량은 각각 45.2 %, 4.75 %, 6.29 %로 보고 된 바 있다.⁷⁾ 순수 슬러지의 EDS spectrum은 Figure 7과 같고 EDS spectrum을 분석한 결과(Table 3.) Carbon(77.6~79.11 %)이 가장 높았고, Silicon(6.58~6.83 %)이 그 다음 높은 함량으로 나타났다. 또한, 처리하지 않는 슬러지의 XRD pattern은 Figure 8과 같고 X선 회절 양상을 분석한 결과,(Table 4.) Quartz가 가장 높은 분포를 보였으며, 그 다음으로 NaCl의 형태를 띤 Halite, Albite 및 Muscovite순의 분포 비를 갖는 결정성 점토광물 질의 혼합물로 구성되었다. 이전에 연구 된 슬러지의 X선 회절양상의 분석 결과 또한, Quartz가 가장 높은 분포를 보였으며, Muscovite, Kaolinite($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Illite($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$), Giggssite($\text{Al}(\text{OH})_3$), Orthoclase(KAlSi_3O_8)순의 분포 비를 갖는 것으로 보고 된 바 있다.^{8),13)} 또한 XRD 분석시료와 같은 시료에 대한 주사전자현미경 사진(Figure 9)의 분석결과 본 실험에서 사용된 슬러지 시료는 결정성 입자구조를 갖고 있음을 아울러 확인할 수 있었다.^{8~10)}

Table 2. Elemental Analysis

| | Carbon | Nitrogen | Hydrogen | Phosphorus | others |
|------------|--------|----------|----------|------------|--------|
| Sludge (%) | 26.372 | 3.012 | 4.409 | 3.041 | 63.166 |

(a)



(b)

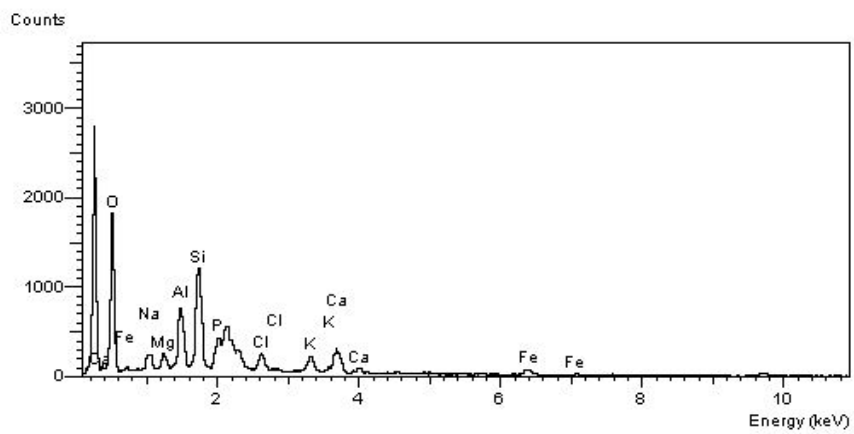


Figure 7. EDS spectrum of pure sludge

a. Total spectrum counts = 39719, Live time = 121.3 seconds

b. Total spectrum counts = 57146, Live time = 118.7 seconds

Table 3. EDS analysis for amount of elementals (%) in sludge

| Element | Element (%) | | Atomic (%) | |
|-----------|-------------|-------|------------|-------|
| | a | b | a | b |
| Carbon | 79.11 | 77.60 | 90.92 | 90.21 |
| Sodium | 1.39 | 1.40 | 0.84 | 0.85 |
| Magnesium | 0.62 | 0.79 | 0.35 | 0.45 |
| Aluminium | 3.35 | 3.48 | 1.71 | 1.80 |
| Silicon | 6.58 | 6.83 | 3.23 | 3.40 |
| Chloride | 2.31 | 1.88 | 0.90 | 0.74 |
| Potassium | 2.13 | 1.88 | 0.75 | 0.67 |
| Calcium | 1.89 | 3.49 | 0.65 | 1.22 |
| Ferric | 2.62 | 2.64 | 0.65 | 0.66 |

a. Total spectrum counts = 39719, Live time = 121.3 seconds

b. Total spectrum counts = 57146, Live time = 118.7 seconds

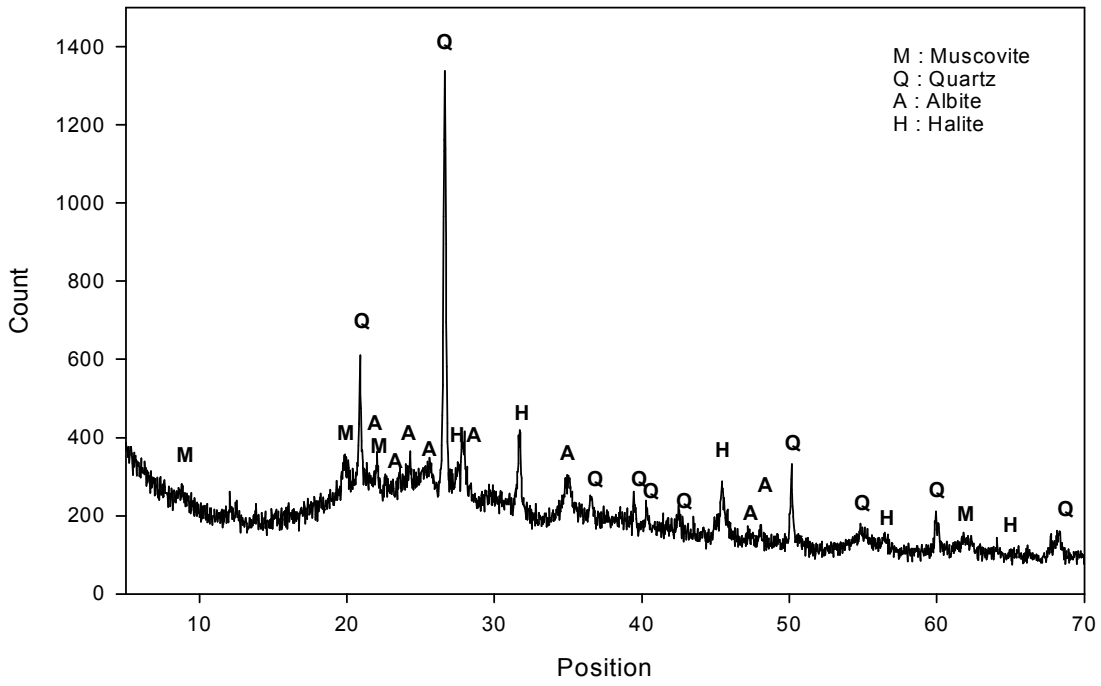


Figure 8. XRD patterns of pure sludge

Table 4. XRD analytical results of pure sludge

| Compound Name | Score | Chemical Formula |
|---------------|-------|--|
| Quartz | 68 | SiO ₂ |
| Halite | 49 | NaCl |
| Albite | 31 | NaAlSi ₃ O ₈ |
| Muscovite | 27 | KAlSi ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ |

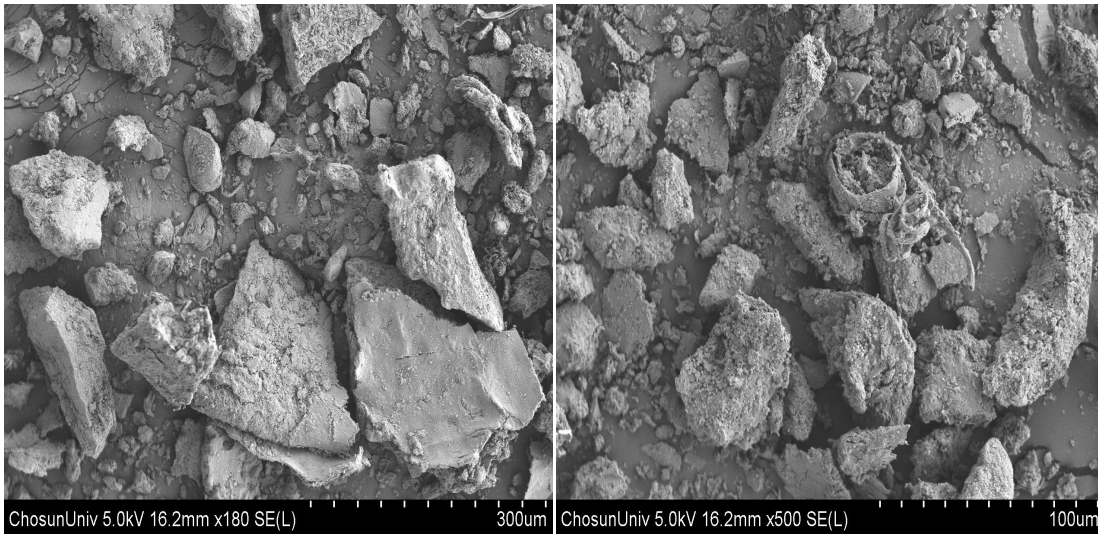


Figure 9. SEM photographs of pure sludge

4.1.2. 슬러지의 구조 분석

순수한 슬러지의 화학적 구조를 알아보기 위해 분석된 FT-IR Spectrum은 Figure 10과 같다. 그리고 Figure 10을 해석한 결과는 Table 5와 같다. 순수한 슬러지의 Spectrum은 3423.6 cm^{-1} 에서 슬러지 중합 화합물들의 O-H의 대칭 stretching vibration band가 넓게 나타났다. 그리고 2925.6 cm^{-1} 에서 CH_2 의 비대칭 stretching vibration band를, 2852.2 cm^{-1} 에서는 CH_2 의 대칭 stretching vibration band(신축진동 띠)가 관찰되었다. 또한 1638 cm^{-1} 에서 COO, C=O 그리고 C-N peptide bond와 1545.1 cm^{-1} 에서 C-N peptide bond의 신축진동띠를 보여주고 있다. 1455.4 cm^{-1} 에서는 phenolic O-H과 C=O carboxylates의 신축진동띠가 그리고 aliphatic C-O band가 1031.2 cm^{-1} 에서 변각진동 띠로 각각 관찰 되었다. 마지막으로 $< 800\text{ cm}^{-1}$ 에서 phosphate and sulphur 작용기 그룹이 각각 관찰되었다.^{8),9)~11)} 또한 다른 논문에서 보고 된 순수한 슬러지와 본 실험에서 사용된 순수 슬러지의 FT-IR Spectrum을 비교해 본 결과, 유사한 Spectrum^{8) 16)}이 관찰 되었다. 이들의 결과로부터 본 실험에서 사용된 슬러지는 C, H, N, P, S, 및 O로 이루어진 유기화합물구조의 혼합물질임을 알 수 있었다. 따라서 실험 슬러지의 대표적 구성 물질은 점토광물과 비결합 전자쌍을 갖고 있는 유기화합물로 구성된 복잡한 구조의 혼합물일 것으로 판단된다.

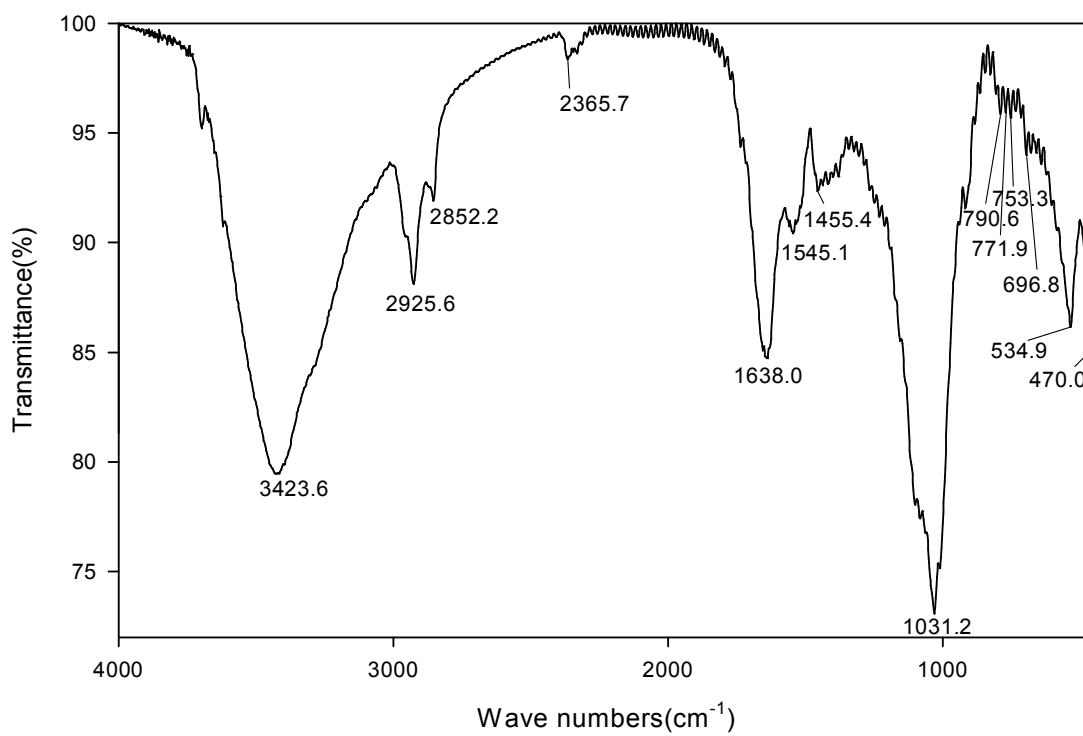


Figure 10. FT-IR spectrum of pure sludge

Table 5. Representative FT-IR spectrum bands of pure sludge

| Wave Number (cm ⁻¹) | Band |
|---------------------------------|---|
| 3423.6 | O-H stretching |
| 2925.6 | asymmetric vibration of CH ₂ |
| 2852.2 | symmetric vibration of CH ₂ |
| 1638.0 | stretching vibration of COO, C=O and C-N peptide bond of protein |
| 1545.1 | stretching vibration of C-N peptide bond of protein |
| 1455.4 | phenolic O-H and C=O stretching of carboxylates |
| 1031.2 | aliphatic C-O |
| < 800 | phosphate and sulphur functional group |

4.2. 슬러지 입자의 콜로이드 용액과 중금속 이온의 상호작용

4.2.1. pH 변화에 따른 슬러지 입자의 콜로이드 용액 상태에 대한 영향

슬러지의 상태와 pH 변화에 따른 단일형태의 중금속이온의 흡수율을 조사하기 위해 취한 ①호기성 미처리 시료 ②혐기성 미처리 시료 및 ③혐기성 처리 시료의 슬러지 입자의 콜로이드 용액 중의 조절된 SS의 평균농도 및 단일형태의 중금속이온을 흡수하기 위해 사용된 슬러지형태에 따른 슬러지 입자의 콜로이드 용액 중의 조절된 SS의 평균농도는 Table 6과 같고, 슬러지입자의 콜로이드 용액의 pH 변화에 따른 단일 형태의 중금속이온의 흡수율의 변화를 측정된 결과는 Figure 11~12와 같다. 또한 pH 변화에 따라 단일 중금속이온들이 3가지상태의 슬러지에 흡수되는 동안 DOM의 농도변화를 조사한 결과는 Figure 13~14와 같다.

제 2장 이론적 배경에서 논의한 바와 같이 pH 증가에 따라 식(1.1) 과 식(1.2)처럼 DOM과 슬러지입자의 탈 양성자화 반응이 진행되고 탈 양성자화 된 DOM과 슬러지입자는 중금속이온과 경쟁적으로 상호작용하여 식(1.3)과 식(1.4)처럼 탈 양성자화 된 슬러지입자와 DOM의 농도에 비례하여 금속착물의 형성상수는 증가하게 된다.¹⁸⁾ 그렇지만 일정농도의 슬러지입자와 DOM이 일정농도의 중금속이온과 경쟁적 상호작용을 할 때, 슬러지입자와 중금속이온이 최대 착물화를 형성하는 pH 범위에서 DOM농도는 증가하기 시작한다. 즉 탈 양성자화 반응이 종결되는 pH 7~8 범위에서 슬러지 입자에 대한 중금속 이온의 흡수율(착물화 상수)은 최대가 되며, 이미 형성된 DOM-중금속이온 착물(ML^+)로부터 DOM이 유리된 결과, 단단계의 DOM 유리농도($[L^-]$)는 pH 7~8 범위 이후 재차 증가하고 함께 유리된 중금속 이온은 여분의 슬러지입자와 착물화를 형성함으로써 중금속-슬러지입자의 착물농도는 중금속이온의 종류에 따라 pH 7~8범위이후에 약간 증가하거나 일정해 진다.

Figure 11~14의 결과를 요약해보면 슬러지입자의 활동성이나 포기 조건은 중금속 이온의 흡수에 거의영향을 주지 않지만, 물리-화학적 인자 즉 슬러지입자와 DOM 콜로이드 용액의 pH변화에 따라 중금속이온의 흡수율은 조절된다. 그리고 한계농도로 조절된 슬러지입자와 DOM의 탈 양성자화 반응이 진행됨에 따라 다음의 반응이 순차적으로 일어남을 알 수 있다.^{1),5),20)}

(1) DOM의 탈 양성자화



(2) 슬러지 입자표면의 탈 양성자화



(3) 중금속-DOM 그리고 중금속-슬러지 입자의 착물형성을 위한 경쟁반응



(4) DOM 유리화



(5) 유리중금속-슬러지 입자의 착물형성



Table 6. SS measurements of treated((1)Fresh sample with aeration;(2)Fresh sample without aeration; and (3)Preserved sample without aeration.)sludge

| Sludge | | | | | |
|----------------------|-------------------|------------------|------------------|----------|-------------|
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0866 | 0.0902 | 0.1 | 36.0 | |
| 2 | 0.0867 | 0.0933 | 0.2 | 33.0 | 35.0 |
| 3 | 0.0871 | 0.0907 | 0.1 | 36.0 | |
| Cu(II) | | | | | |
| Fresh-Aeration | | | | | |
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0866 | 0.0884 | 1.0 | 1.8 | |
| 2 | 0.0864 | 0.0911 | 2.0 | 2.4 | 2.0 |
| 3 | 0.0866 | 0.0902 | 2.0 | 1.8 | |
| Fresh-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0866 | 0.0884 | 1.0 | 1.8 | |
| 2 | 0.0864 | 0.0911 | 2.0 | 2.4 | 2.0 |
| 3 | 0.0866 | 0.0902 | 2.0 | 1.8 | |
| Preserved-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0962 | 0.0999 | 2.0 | 1.9 | |
| 2 | 0.0953 | 0.0992 | 2.0 | 2.0 | 1.9 |
| 3 | 0.0955 | 0.0994 | 2.0 | 2.0 | |
| Ni(II) | | | | | |
| Fresh-Aeration | | | | | |
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0866 | 0.0884 | 1.0 | 1.8 | |
| 2 | 0.0864 | 0.0911 | 2.0 | 2.4 | 2.0 |
| 3 | 0.0866 | 0.0902 | 2.0 | 1.8 | |
| Fresh-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0866 | 0.0884 | 1.0 | 1.8 | |
| 2 | 0.0864 | 0.0911 | 2.0 | 2.4 | 2.0 |
| 3 | 0.0866 | 0.0902 | 2.0 | 1.8 | |
| Preserved-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0961 | 0.0994 | 2.0 | 1.7 | |
| 2 | 0.0941 | 0.0981 | 2.0 | 2.0 | 1.8 |
| 3 | 0.0956 | 0.0989 | 2.0 | 1.7 | |

| Sludge | | | | | |
|--------|-------------------|------------------|------------------|----------|-------------|
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0876 | 0.0920 | 0.2 | 22.0 | |
| 2 | 0.0872 | 0.0919 | 0.2 | 23.5 | 22.3 |
| 3 | 0.0871 | 0.0914 | 0.2 | 21.5 | |

| Co(II) | | | | | |
|----------------------|-------------------|------------------|------------------|----------|------------|
| Fresh-Aeration | | | | | |
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0882 | 0.0939 | 3.0 | 1.9 | |
| 2 | 0.0868 | 0.0913 | 3.0 | 1.5 | 1.6 |
| 3 | 0.0878 | 0.0918 | 3.0 | 1.3 | |
| Fresh-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0882 | 0.0939 | 3.0 | 1.9 | |
| 2 | 0.0868 | 0.0913 | 3.0 | 1.5 | 1.6 |
| 3 | 0.0878 | 0.0918 | 3.0 | 1.3 | |
| Preserved-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0951 | 0.0986 | 2.0 | 1.7 | |
| 2 | 0.0938 | 0.0971 | 2.0 | 1.7 | 1.8 |
| 3 | 0.0949 | 0.0986 | 2.0 | 1.9 | |

| Pb(II) | | | | | |
|----------------------|-------------------|------------------|------------------|----------|------------|
| Fresh-Aeration | | | | | |
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0968 | 0.1003 | 2.0 | 1.8 | |
| 2 | 0.0951 | 0.0989 | 2.0 | 1.9 | 1.7 |
| 3 | 0.0954 | 0.0984 | 2.0 | 1.5 | |
| Fresh-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0968 | 0.1003 | 2.0 | 1.8 | |
| 2 | 0.0951 | 0.0989 | 2.0 | 1.9 | 1.7 |
| 3 | 0.0954 | 0.0984 | 2.0 | 1.5 | |
| Preserved-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0951 | 0.0986 | 2.0 | 1.7 | |
| 2 | 0.0938 | 0.0971 | 2.0 | 1.7 | 1.8 |
| 3 | 0.0949 | 0.0986 | 2.0 | 1.9 | |

| Zn(II) | | | | | |
|----------------------|-------------------|------------------|------------------|----------|------------|
| Fresh-Aeration | | | | | |
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/ℓ) | Mean (g/ℓ) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0953 | 0.1000 | 2.0 | 2.4 | |
| 2 | 0.0949 | 0.0998 | 2.0 | 2.5 | 2.3 |
| 3 | 0.0937 | 0.0978 | 2.0 | 2.1 | |
| Fresh-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0953 | 0.1000 | 2.0 | 2.4 | |
| 2 | 0.0949 | 0.0998 | 2.0 | 2.5 | 2.3 |
| 3 | 0.0937 | 0.0978 | 2.0 | 2.1 | |
| Preserved-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0959 | 0.0992 | 2.0 | 1.7 | |
| 2 | 0.0944 | 0.0979 | 2.0 | 1.8 | 1.8 |
| 3 | 0.0946 | 0.0988 | 2.0 | 2.1 | |

| Cd(II) | | | | | |
|----------------------|-------------------|------------------|------------------|----------|------------|
| Fresh-Aeration | | | | | |
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/ℓ) | Mean (g/ℓ) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0942 | 0.0979 | 2.0 | 1.9 | |
| 2 | 0.0950 | 0.0989 | 2.0 | 2.0 | 1.9 |
| 3 | 0.0963 | 0.1002 | 2.0 | 2.0 | |
| Fresh-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0942 | 0.0979 | 2.0 | 1.9 | |
| 2 | 0.0950 | 0.0989 | 2.0 | 2.0 | 1.9 |
| 3 | 0.0963 | 0.1002 | 2.0 | 2.0 | |
| Preserved-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0969 | 0.1003 | 2.0 | 1.7 | |
| 2 | 0.0963 | 0.0997 | 2.0 | 1.7 | 1.8 |
| 3 | 0.0961 | 0.1000 | 2.0 | 2.0 | |

| Sludge | | | | | |
|----------------------|-------------------|------------------|------------------|----------|-------------|
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0952 | 0.1040 | 0.2 | 44.0 | |
| 2 | 0.0948 | 0.0990 | 0.1 | 51.0 | 48.0 |
| 3 | 0.0961 | 0.1010 | 0.1 | 49.0 | |
| Cr(III) | | | | | |
| Fresh-Aeration | | | | | |
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0964 | 0.0993 | 2.0 | 1.5 | |
| 2 | 0.0951 | 0.0984 | 2.0 | 1.7 | 1.6 |
| 3 | 0.0954 | 0.0986 | 2.0 | 1.6 | |
| Fresh-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0964 | 0.0993 | 2.0 | 1.5 | |
| 2 | 0.0951 | 0.0984 | 2.0 | 1.7 | 1.6 |
| 3 | 0.0954 | 0.0986 | 2.0 | 1.6 | |
| Preserved-Anaeration | | | | | |
| 1 | 0.0956 | 0.0997 | 2.0 | 2.1 | |
| 2 | 0.0945 | 0.0978 | 2.0 | 1.7 | 1.9 |
| 3 | 0.0957 | 0.0998 | 2.0 | 2.1 | |

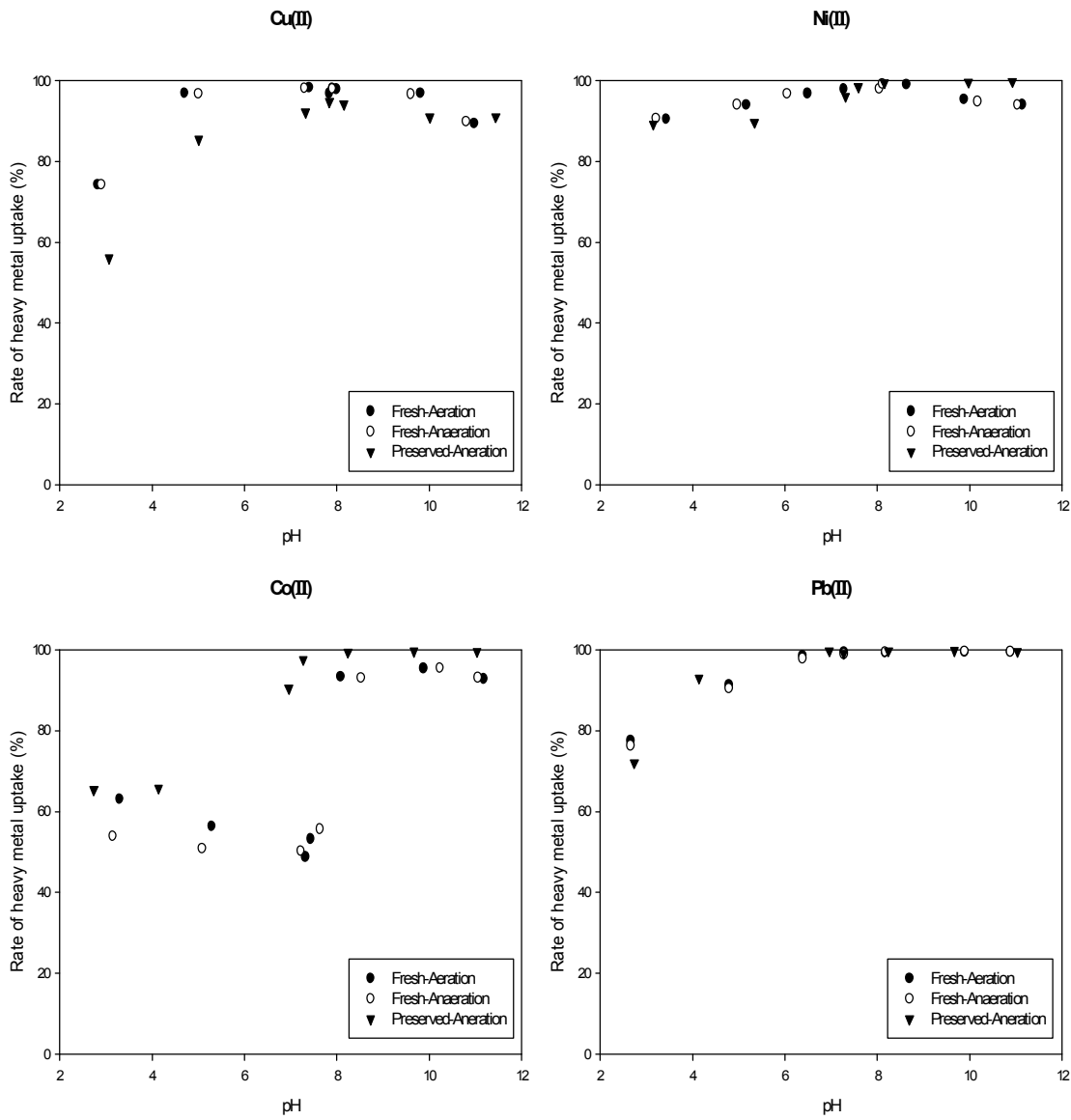


Figure 11. Influence of sludge conditions and pH on Cu(II), Ni(II), Co(II) and Pb(II) uptake by treated sludge(single metal type). ; SS=1.7 g/L for fresh sample and 1.9 g/L for preserved sample, Initial heavy metal concentration $C_0=100 \mu\text{M}$; Field ionic strength; Equilibration time=4 hours

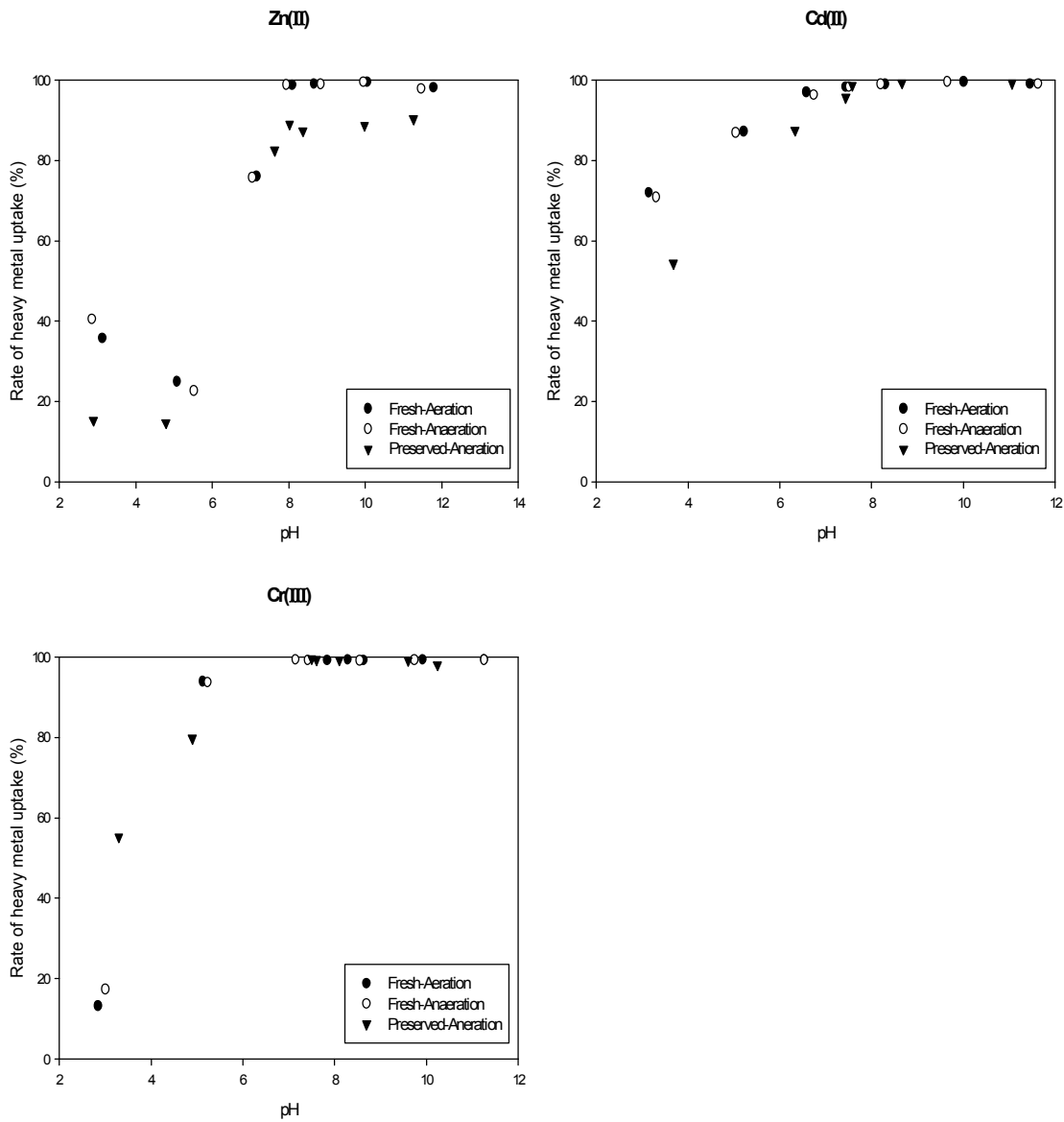


Figure 12. Influence of sludge conditions and pH on Zn(II), Cd(II) and Cr(III) uptake by treated sludge(single metal type). ; SS=1.7 g/L for fresh sample and 1.9 g/L for preserved sample, Initial heavy metal concentration $C_0=100 \mu\text{M}$; Field ionic strength; Equilibration time=4hours

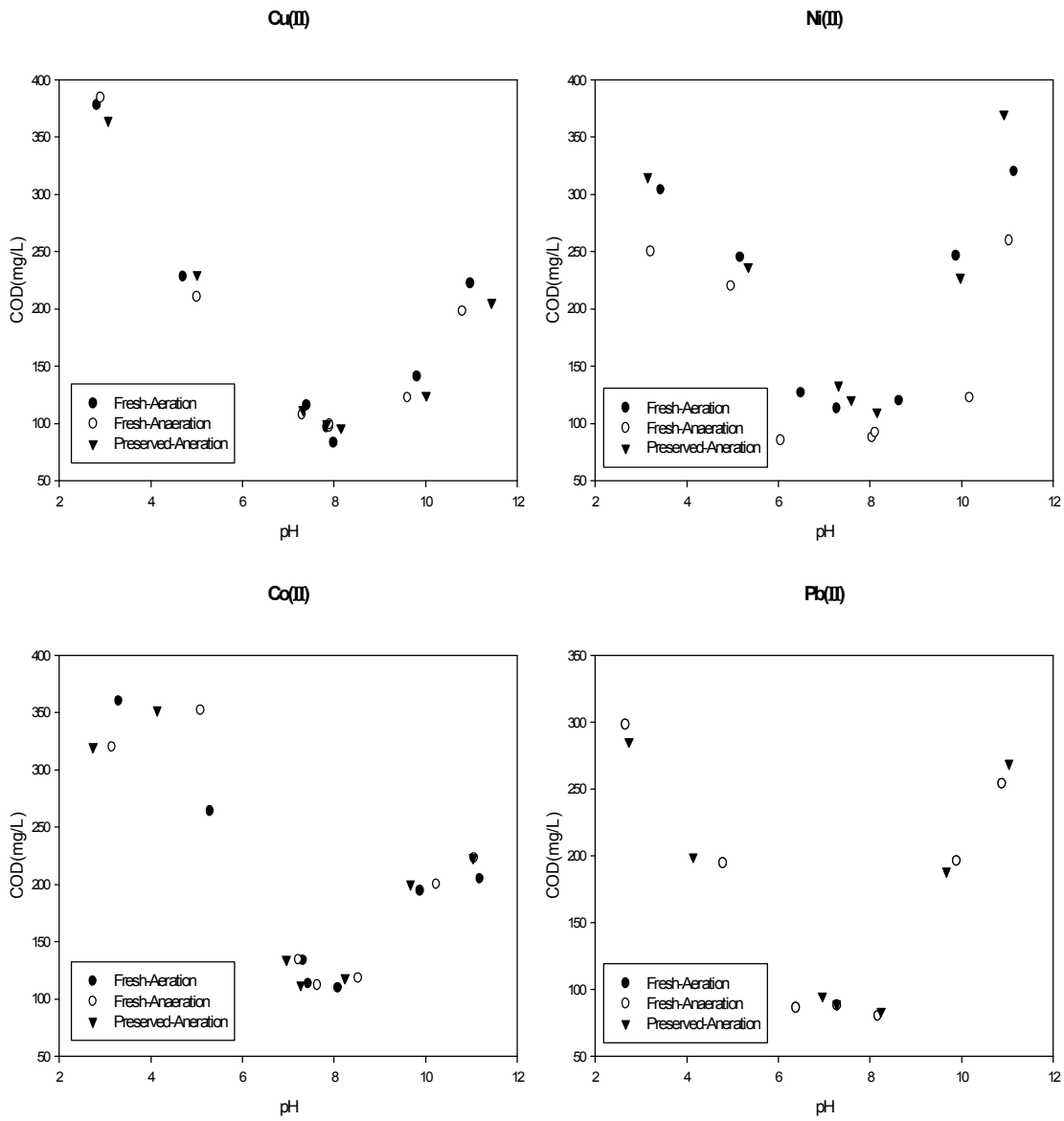


Figure 13. Organic matter dissolution during Cu(II), Ni(II), Co(II) and Pb(II) uptake(single metal type) experiments. Conditions are same as Figure 11

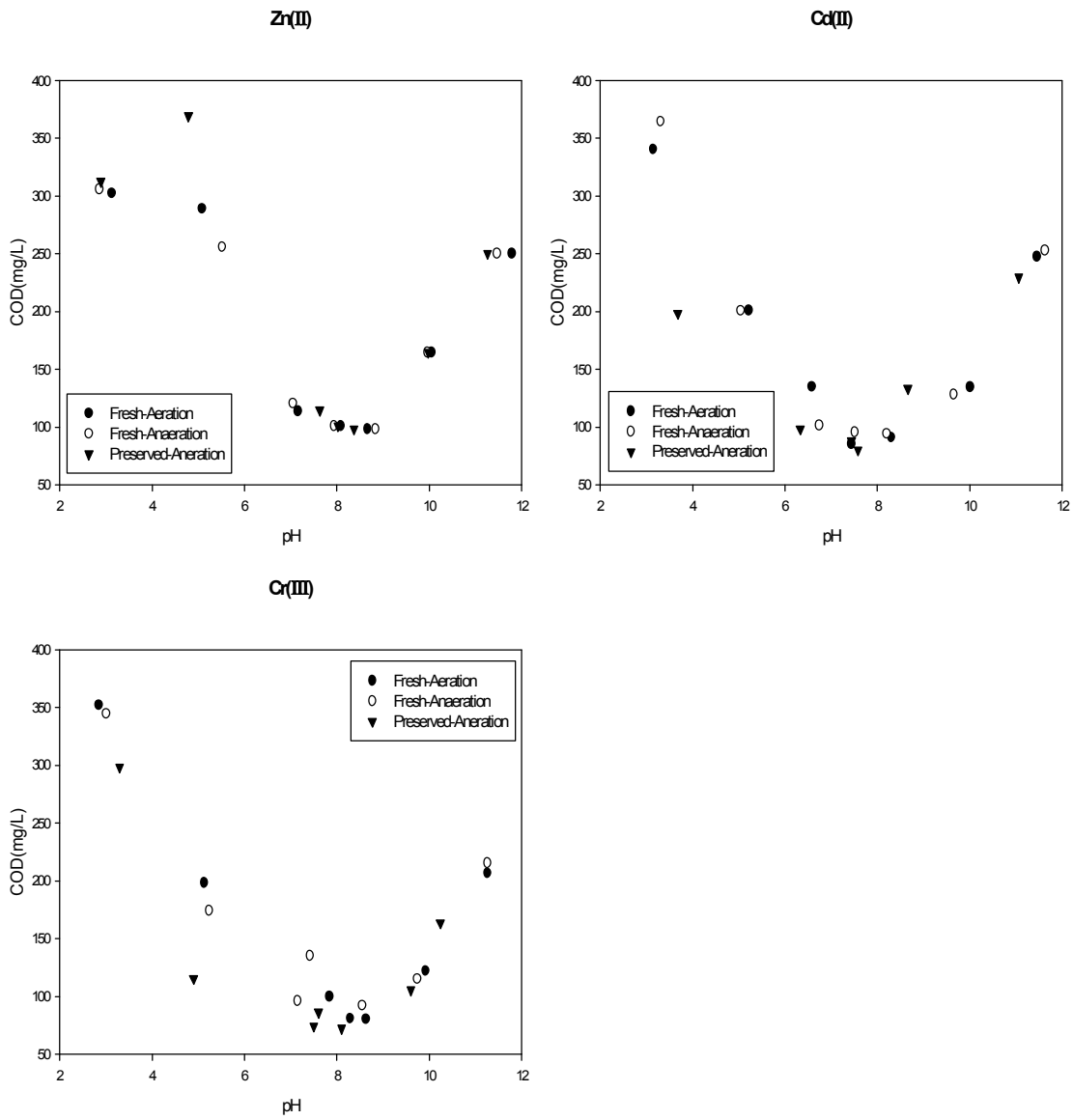


Figure 14. Organic matter dissolution during Zn(II), Cd(II) and Cr(III) uptake(single metal type) experiments. Conditions are same as Figure 12

4.2.2. pH 변화에 따른 중금속 이온의 형태에 대한 영향

pH 변화에 따른 단일 및 혼합 중금속이온의 흡수율을 검토하기 위해 취한 슬러지입자의 콜로이드 용액 중의 SS의 평균농도, 단일 및 혼합형태의 중금속이온을 흡수하기 위해 사용된 SS의 평균농도는 Table 7과 같고, 슬러지입자의 콜로이드 용액의 pH 변화에 따른 단일 및 혼합형태의 중금속이온의 흡수율의 변화를 측정한 결과는 Figure 15~16과 같다. 단일 및 혼합형태의 중금속이온의 종류를 달리하여 슬러지입자의 콜로이드용액의 pH 변화에 따른 중금속이온의 흡수율을 조사한 결과 중금속이온의 종류에 따라 pH 6~10의 범위에서 흡수율은 가장 높았으나, pH 10 이상의 범위에서는 실험중금속이온의 흡수율은 모두 감소하였다. 단일형태의 중금속 별 최대 흡수율을 나타낸 pH 범위는 Cu(II) : pH 6(98.3%), Ni(II) : pH 10(99.8%), Co(II) : pH 8, 10(99.5%), Pb(II) : pH 10(99.8%), Zn(II) : pH 10(99.5%), Cd(II) : pH 10(99.6%), 및 Cr(III) : pH 7(99.5%) 으로 각각 조사되었으며, 혼합 중금속 별 최대 흡수율을 나타낸 pH 범위는 Cu(II) : pH 7(94.8%), Ni(II) : pH 12(99.8%), Co(II) : pH 10(99.6%), Pb(II) : pH 10(99.8%), Zn(II) : pH 12(90.3%), Cd(II) : pH 10(99.3%), 및 Cr(III) : pH 7(99.5%) 으로 각각 조사되었다. 그리고 pH를 달리한 슬러지 입자의 콜로이드 용액에 혼합형태의 중금속이온을 주입하여 화학평형상태에 도달한 후 COD 농도를 조사 한 바, pH 6~8 범위에서 COD의 농도는 현저히 감소하였으나, pH 8 보다 높은 pH에서 COD의 농도가 재차 급격히 증가하였다. 이 실험결과는 단일형태의 중금속이온의 흡수율과 DOM의 조사결과와 거의 비슷하였다.

결론적으로 슬러지입자의 콜로이드 용액에 주입된 중금속 이온의 형태별 중금속이온의 흡수율은 약간의 차이를 나타내었으나, pH 별 흡수율의 변화는 거의 비슷한 것으로 보아 슬러지 입자의 콜로이드 용액에 주입된 중금속 이온의 형태는 흡수율에 영향을 주지 않지만, 콜로이드 용액의 pH 변화는 흡수율에 영향을 크게 미친다.

Table 7. SS concentration controlled of untreated sludge to discuss effect of single and multi type heavy metals uptake

| Sludge | | | | | |
|-------------|-------------------|------------------|------------------|----------|-------------|
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0955 | 0.1042 | 0.2 | 43.5 | |
| 2 | 0.0948 | 0.0999 | 0.1 | 51.0 | 47.8 |
| 3 | 0.0961 | 0.1010 | 0.1 | 49.0 | |
| Single type | | | | | |
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0866 | 0.0884 | 1.0 | 1.8 | |
| 2 | 0.0864 | 0.0911 | 2.0 | 2.4 | 2.0 |
| 3 | 0.0866 | 0.0902 | 2.0 | 1.8 | |
| Multi type | | | | | |
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0969 | 0.1003 | 2.0 | 1.7 | |
| 2 | 0.0963 | 0.0997 | 2.0 | 1.7 | 1.8 |
| 3 | 0.0961 | 0.1000 | 2.0 | 2.0 | |

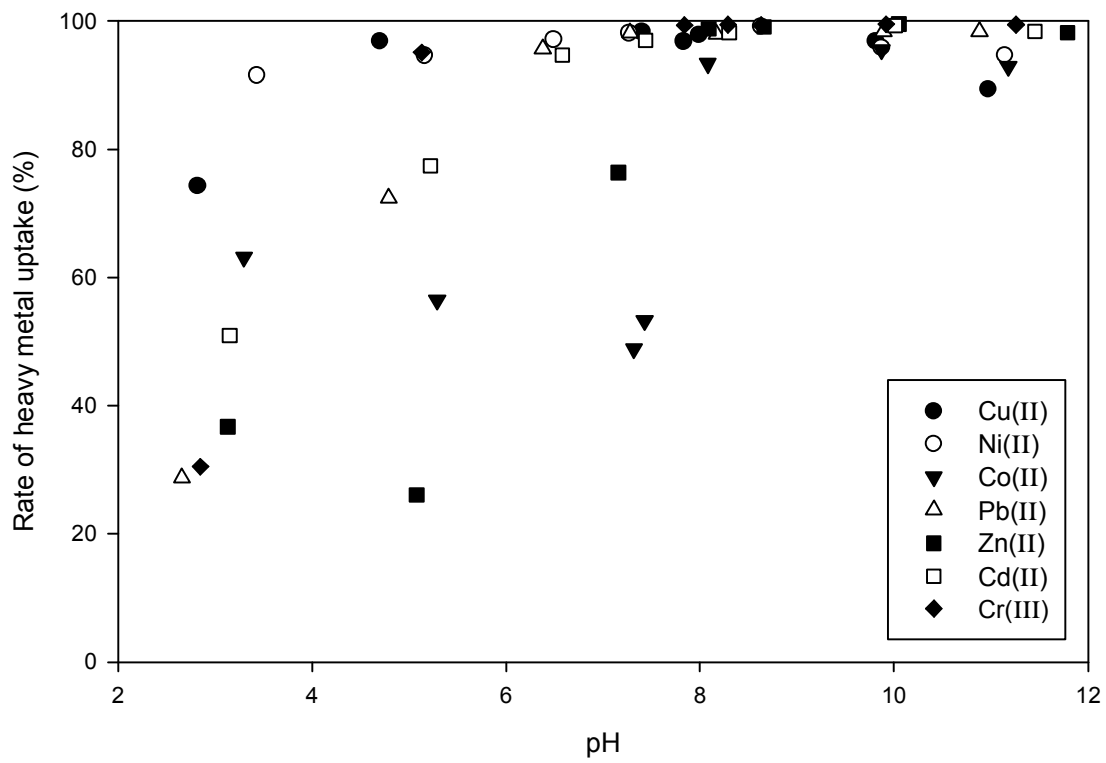


Figure 15. Influence of metal type and pH on Heavy metal uptake by untreated sludge particulates(single metal type). ; SS=2.0 g/L, Initial heavy metal concentration $C_0=100 \mu\text{M}$; Field ionic strength ; Equilibration time=4hours

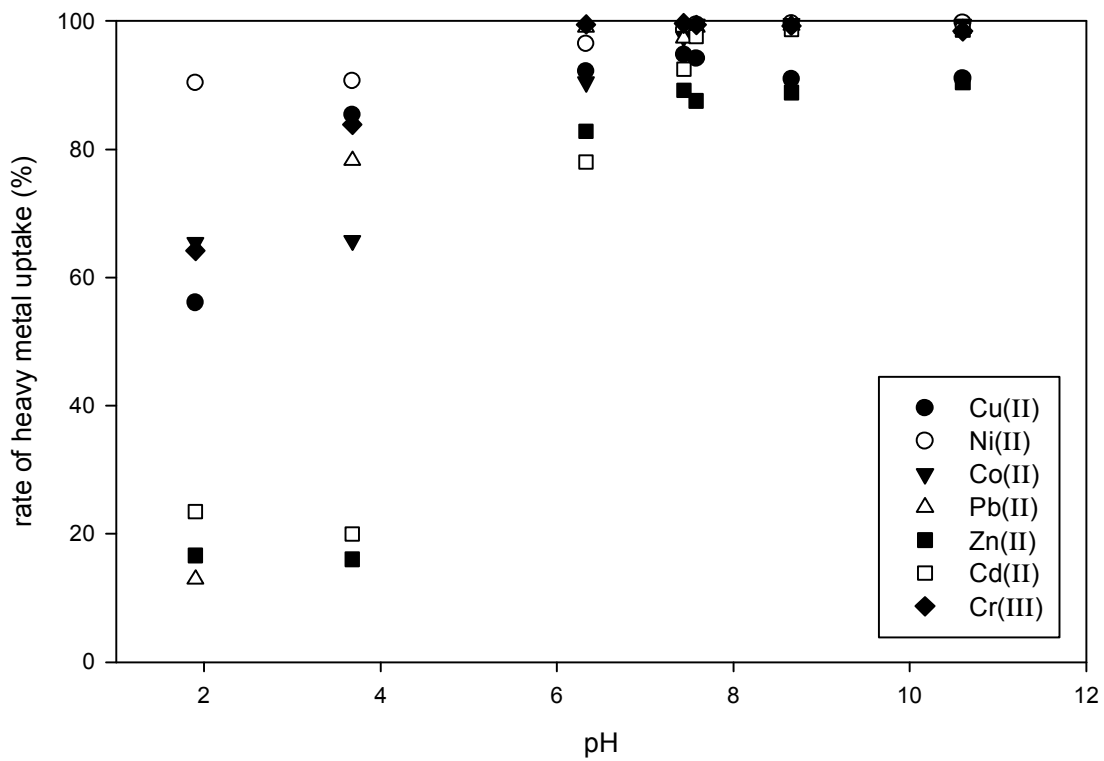


Figure 16. Influence of metal type and pH on Heavy metal uptake by untreated sludge particulates(multi metal type). ; SS=1.8 g/L, Initial heavy metal concentration $C_0=100 \mu\text{M}$; Field ionic strength ; Equilibration time=4hours

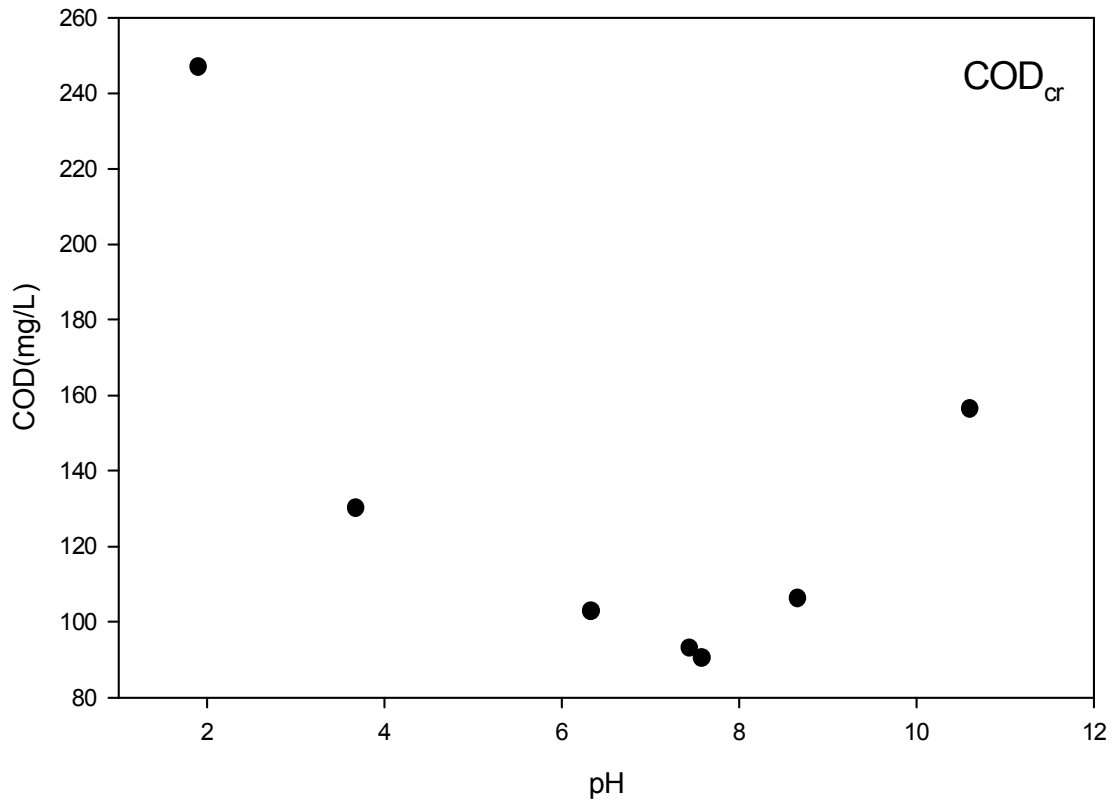


Figure 17. COD concentration analysed during heavy metal uptake experiments. (multi metal type) Conditions are same as Figure 16

4.2.3. pH 변화에 따른 반응시간의 영향

pH와 반응시간의 변화에 따른 혼합형태의 중금속이온의 흡수율을 검토하기 위해 취한 슬러지입자의 콜로이드 용액 중의 SS의 평균농도 및 혼합형태의 중금속이온을 흡수하기 위해 사용된 SS의 평균농도는 Table 8과 같고, pH 변화에 따른 슬러지 입자의 콜로이드 용액에 일정 농도의 혼합 형태 중금속 이온을 혼합하여 교반반응시간(1, 2, 4 및 24 시간)을 조절하면서 혼합형태의 중금속이온의 흡수율을 조사한 결과는 Figure 16과 같다. 이전 실험과 마찬가지로 pH 6~10의 범위에서 모든 중금속이온의 흡수율은 높게 조사되었고, pH 10 이상의 범위에서는 중금속이온의 흡수율은 약간 감소하였다. 중금속이온의 종류별 최대 흡수율을 보여준 pH 범위는 Cu(II) : pH 8.0(96.9%), Ni(II) : pH 12.0(99.8%), Co(II) : pH 10(99.5%), Pb(II) : pH 10(99.8%), Zn(II) : pH 10(99.5%), Cd(II) : pH 10(99.6%), 및 Cr(III) : pH 7(99.5%) 으로 각각 조사되었다.

본 실험을 통해 슬러지 입자에 의한 중금속이온의 흡수는 1시간 이내로 반응이 완료됨을 알 수 있었고 반응 시간에 따른 DOM의 농도를 측정 한 결과(Figure 17.), 반응시간이 증가함에 DOM의 유리농도가 약간 증가하는 경향이 있으나 약 1시간동안의 교반 반응으로 유리반응은 거의 완료된다고 볼 수 있다.

Table 8. SS concentration controlled of untreated sludge to discuss reaction rates of multi type heavy metals uptake

| Sludge | | | | | |
|------------|-------------------|------------------|------------------|----------|-------------|
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0955 | 0.1042 | 0.2 | 43.5 | |
| 2 | 0.0948 | 0.0999 | 0.1 | 51.0 | 47.8 |
| 3 | 0.0961 | 0.1010 | 0.1 | 49.0 | |
| Multi type | | | | | |
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0969 | 0.1003 | 2.0 | 1.7 | |
| 2 | 0.0963 | 0.0997 | 2.0 | 1.7 | 1.8 |
| 3 | 0.0961 | 0.1000 | 2.0 | 2.0 | |

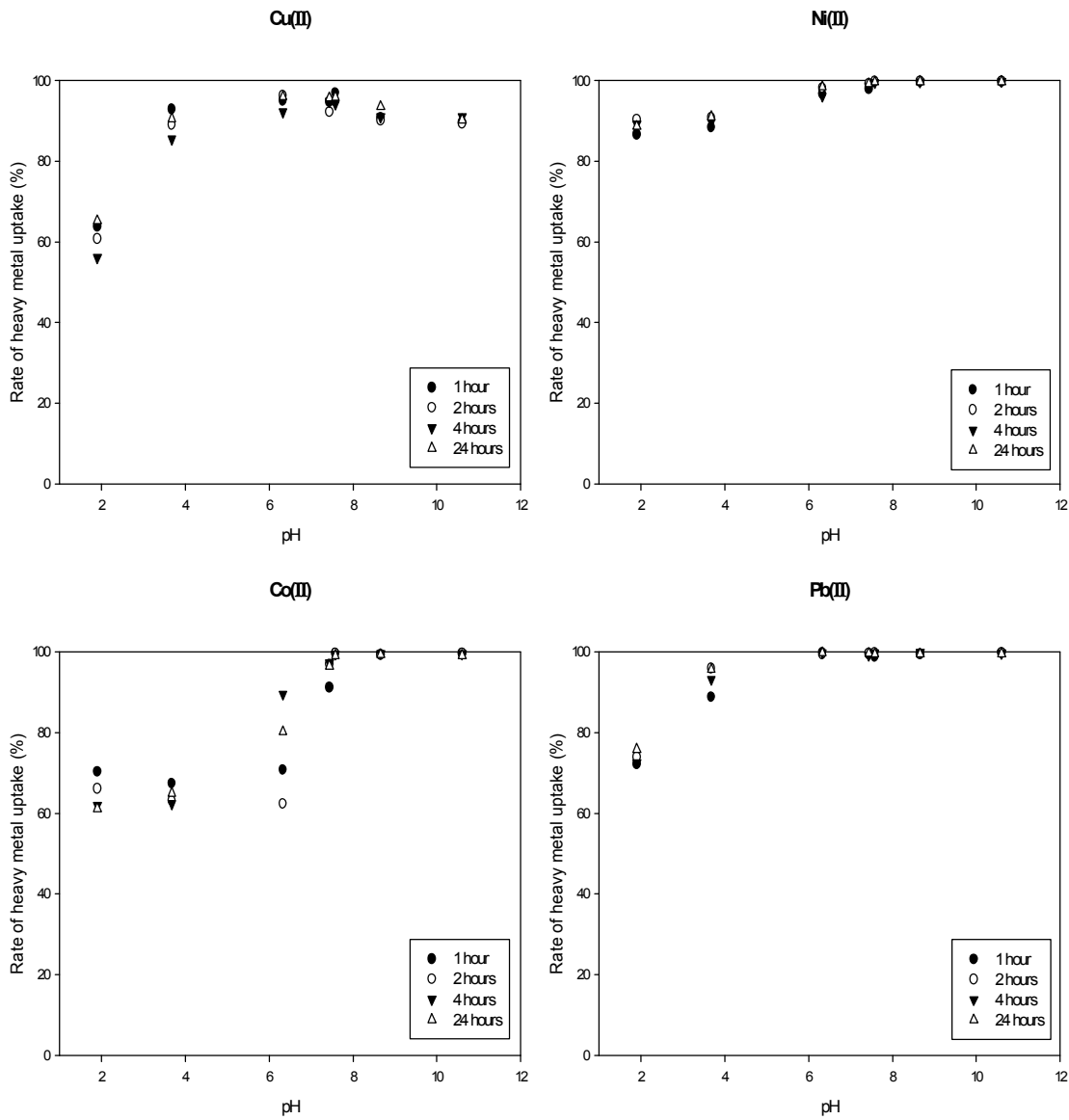


Figure 18. Influence of equilibration time and pH on Cu(II), Ni(II), Co(II) and Pb(II) by untreated sludge particulates(multi metal type). ; SS=1.8g/L, Initial heavy metal concentration $C_0=100 \mu\text{M}$; Field ionic strength ; Equilibration time=1,2,4 and 24hours

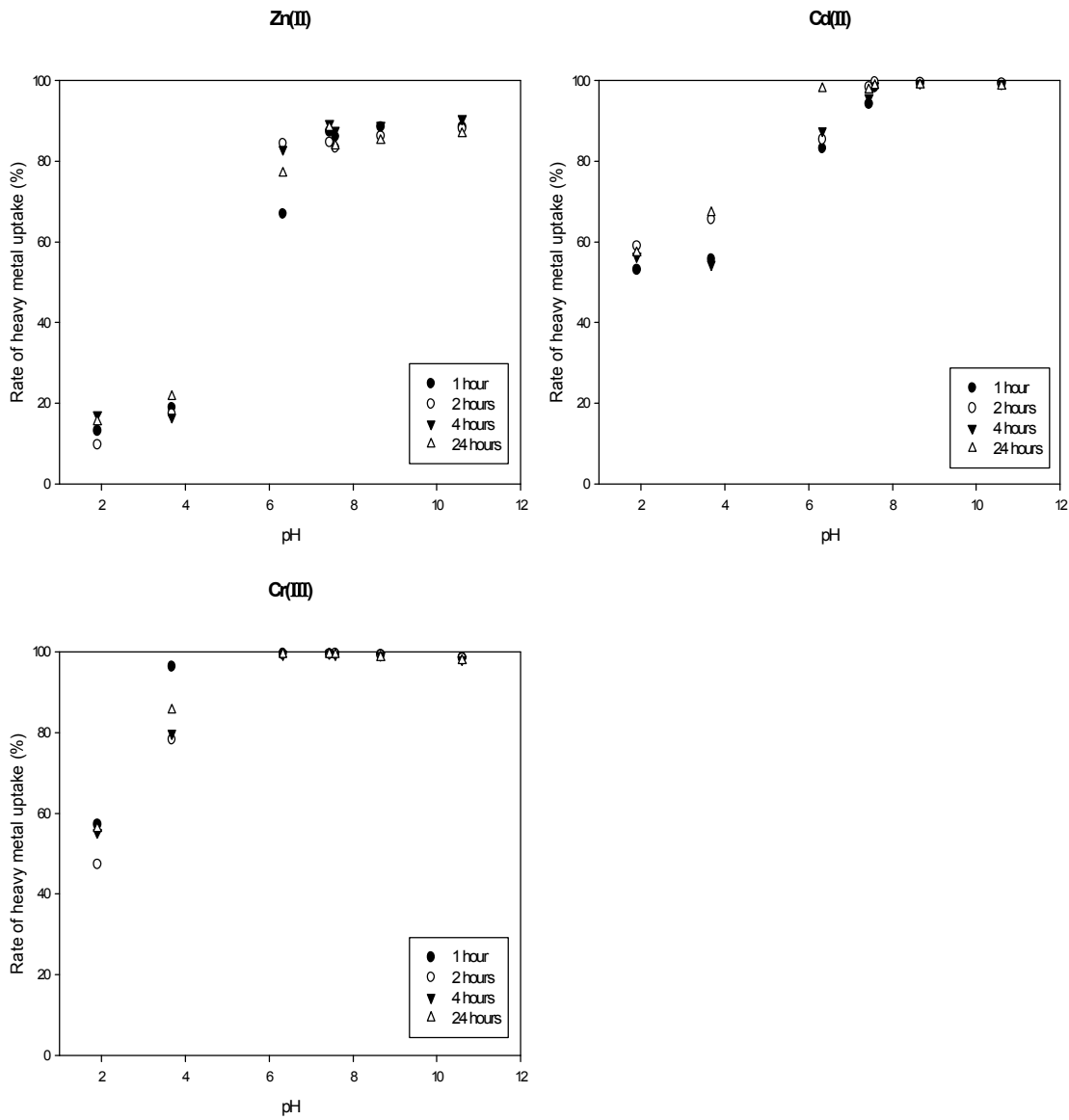


Figure 19. Influence of equilibration time and pH on Zn(II), Cd(II) and Cr(III) uptake by untreated sludge particulates(multi metal type). ; SS=1.8g/L, Initial heavy metal concentration $C_0=100 \mu\text{M}$; Field ionic strength ; Equilibration time=1,2,4 and 24hours

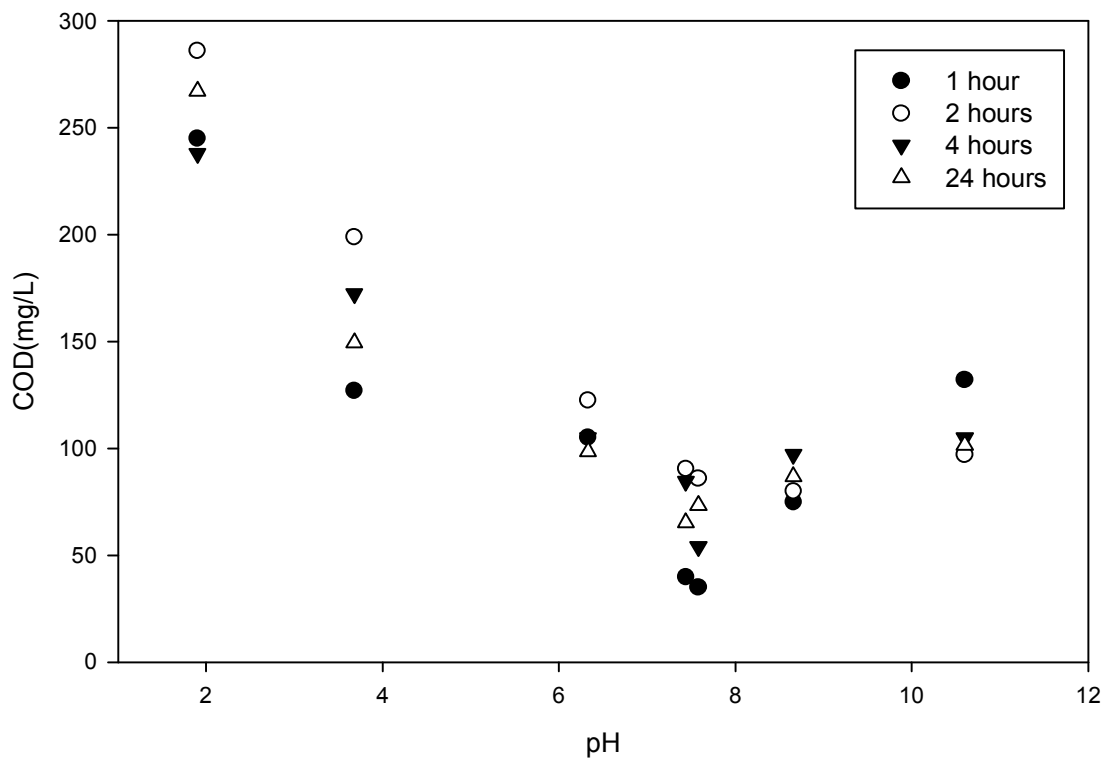


Figure 20. Organic matter dissolution during heavy metal uptake experiments. Conditions are same as Figure 18 and 19

4.2.4. pH 변화에 따른 콜로이드 용액 중의 SS 와 초기 중금속이온의 농도에 대한 영향

pH와 SS 농도의 변화에 따른 혼합형태의 중금속이온의 흡수율을 검토하기 위해 취한 슬러지입자의 콜로이드 용액 중의 SS의 평균농도, 혼합형태의 중금속이온을 흡수하기 위해 사용된 SS의 평균농도는 Table 9와 같고, 슬러지 입자의 콜로이드 용액의 SS농도를 2, 4, 8, 10 및 15 g/l로 조절하면서 일정 농도의 혼합 형태 중금속 이온을 혼합하고 1시간 동안 교반 반응하여 pH 변화(pH 6~8)에 따른 Cd(II)과 Cr(III)의 흡수율을 조사한 결과는 Figure 18과 같다. SS농도가 조절된 슬러지 입자에 의한 Cd(II)과 Cr(III)의 pH 별 흡수율은 다소 차이를 나타내고 있으나 이전 실험결과와 마찬가지로 pH 7~8에서 가장 높은 흡수율을 보였으나¹⁹⁾ SS농도로 인한 Cd(II)과 Cr(III)의 흡수율은 거의 일정하였다. 그리고 pH 변화별로 SS의 농도가 높아짐에 따라 유리된 DOM의 농도 역시 증가하였다.

Table 9. SS concentration controlled of untreated sludge to discuss effect of Cd(II) and Cr(III) uptake on SS concentration

| Sludge | | | | | |
|------------|-------------------|------------------|------------------|----------|-------------|
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0954 | 0.0995 | 0.1 | 41.0 | |
| 2 | 0.0949 | 0.1003 | 0.1 | 54.0 | 43.3 |
| 3 | 0.0944 | 0.0979 | 0.1 | 35.0 | |
| SS= 2 g/l | | | | | |
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0969 | 0.1003 | 2.0 | 1.7 | |
| 2 | 0.0963 | 0.0997 | 2.0 | 1.7 | 1.8 |
| 3 | 0.0961 | 0.1000 | 2.0 | 2.0 | |
| SS= 4 g/l | | | | | |
| 1 | 0.0956 | 0.1028 | 2.0 | 3.6 | |
| 2 | 0.0961 | 0.1017 | 1.5 | 3.7 | 3.6 |
| 3 | 0.0965 | 0.1000 | 1.0 | 3.5 | |
| SS= 8 g/l | | | | | |
| 1 | 0.0953 | 0.1012 | 0.8 | 7.4 | |
| 2 | 0.0969 | 0.1016 | 0.7 | 6.7 | 7.2 |
| 3 | 0.0947 | 0.1000 | 0.7 | 7.6 | |
| SS= 10 g/l | | | | | |
| 1 | 0.0962 | 0.1023 | 0.6 | 10.2 | |
| 2 | 0.0947 | 0.0990 | 0.4 | 10.8 | 11.1 |
| 3 | 0.0946 | 0.0996 | 0.4 | 12.5 | |
| SS= 15 g/l | | | | | |
| 1 | 0.0952 | 0.0981 | 0.2 | 14.5 | |
| 2 | 0.0953 | 0.0984 | 0.2 | 15.5 | 14.0 |
| 3 | 0.0945 | 0.0969 | 0.2 | 12.0 | |

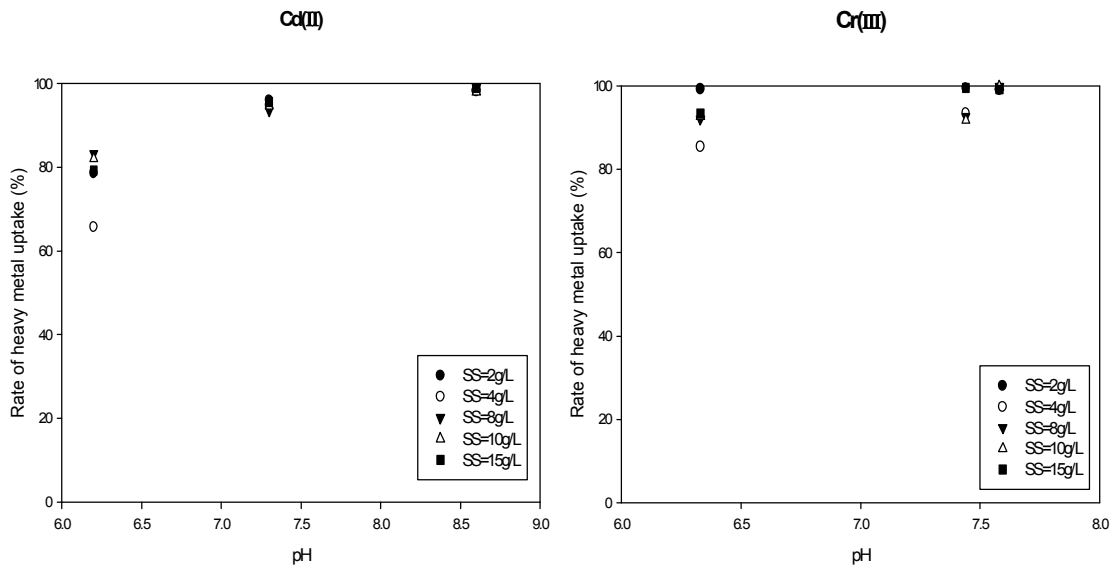


Figure 21. Influence of SS concentrations and pH on Cd(II) and Cr(III) uptake by untreated sludge particulates. ; SS=1.8, 3.6, 7.2, 11.1 and 14.0 g/L, Initial heavy metal concentration $C_0=100 \mu\text{M}$; Field ionic strength ; Equilibration time=1hour

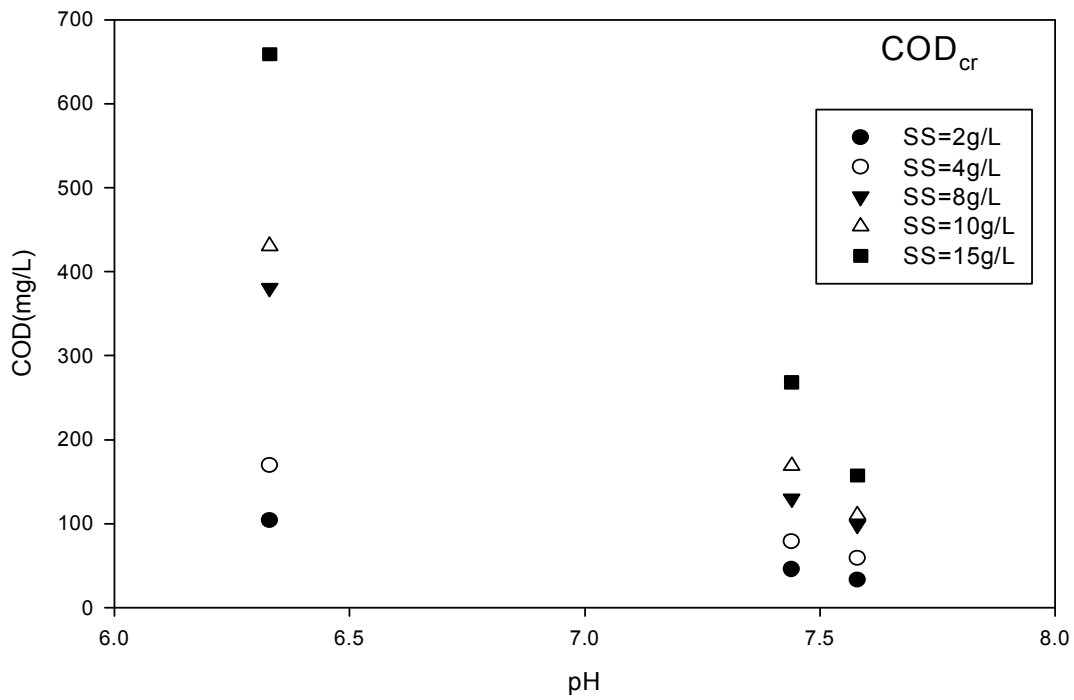


Figure 22. Organic matter dissolution during Cd(II) and Cr(III) uptake experiments. Conditions are same as Figure 21

앞의 실험결과에 따르면 Zn(II)의 경우 pH 2~4의 범위에서 슬러지 입자에 의한 흡수율이 약 20 %미만으로 가장 낮게 조사 되었기에, pH 4에서 콜로이드 용액 중의 SS 농도와 초기 중금속 이온의 농도의 변화가 흡수율에 영향을 주는지 알아보기로 한다.

pH 4에서 SS 농도와 Zn(II)이온의 초기 농도를 달리하여 Zn(II)이온의 흡수율을 검토하기위해 취한 콜로이드 용액 중의 SS의 평균농도와 중금속이온을 흡수하기위해 사용된 SS의 평균농도는 Table 10과 같고, 슬러지 입자의 콜로이드 용액의 SS농도를 2, 4, 8, 10, 20, 30 및 40 g/l로 하여 100 μ M의 Zn(II)이온을 혼합하고 pH 4에서 1시간 동안 교반 반응하여 흡수율을 조사한 결과는 Figure 23과 같다. 또한 슬러지 입자의 콜로이드 용액의 SS 농도를 20 g/L로 조절한 후 콜로이드 용액 중에 초기 중금속 이온의 농도를 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600 및 700 μ M의 일정부피 용액을 주입하고 pH 4에서 1시간 동안 교반 반응하여 흡수율을 조사한 결과는 Figure 24와 같다. 그리고 Zn(II)이온을 흡수하는 동안 SS 농도별로 유리된 DOM농도를 분석한 결과는 Figure 25와 같다.

이들 결과를 검토한 바, SS 농도가 2 g/l일 경우 pH4에서 Zn(II)이온의 흡수율은 20 %를 넘지 못했다. 하지만, SS 농도가 증가함에 따라 Zn(II)이온의 흡수율은 증가하기 시작하여 20 g/l 이상의 SS 농도범위에서는 Zn(II)이온의 흡수율은 일정하였다. 따라서 콜로이드용액 중의 SS 농도가 증가함에 따라 탈 양성자화 된 슬러지입자(SO^-) 및 DOM(L^-)의 농도 또한 증가한 결과 중금속이온(M^{2+})이 흡수 완료될 때 까지 슬러지 입자 와 DOM은 M^{2+} 이온과 경쟁적으로 착이온 복합체(SOM^+ 와 ML^+)를 형성함을 알 수 있었다.

그리고 콜로이드 용액의 SS 농도를 20 g/L로 조절 한 후 Zn(II)이온의 초기 농도를 달리하여 흡수율을 확인한 결과, Zn(II)이온의 초기 농도가 500 μ M에서 흡수율은 90 %이하로 감소하였으며, 600 μ M은 76.0 %, 700 μ M은 49.2 %로 Zn(II)이온의 흡수율은 감소하였다. 따라서 SS의 농도가 20 g/L로 조절 된 슬러지 입자의 콜로이드 용액중의 슬러지입자(SO^-) 및 DOM(L^-)은 Zn(II)이온의 초기 농도가 400 μ M 이상일 경우 더 이상 착이온 복합체(SOM^+ 와 ML^+)를 형성하지 않음을 확인 할 수 있었다. 또한 일정 pH(pH 4)에서 콜로이드 용액 중의 SS 농도가 높아짐에 따라 유리된 DOM의 농도 역시 증가하였다.

Table 10. SS concentration controlled of untreated sludge to discuss effect of Zn(II) uptake on SS concentration

| Sludge | | | | | |
|------------|-------------------|------------------|------------------|----------|-------------|
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0954 | 0.0995 | 0.1 | 41.0 | |
| 2 | 0.0949 | 0.1003 | 0.1 | 54.0 | 43.3 |
| 3 | 0.0944 | 0.0979 | 0.1 | 35.0 | |
| SS= 2 g/l | | | | | |
| | Before filtration | After filtration | Injection sample | SS (g/l) | Mean (g/l) |
| | (g) | (g) | (ml) | | |
| 1 | 0.0953 | 0.0988 | 2.0 | 1.8 | |
| 2 | 0.0955 | 0.0992 | 2.0 | 1.9 | 1.9 |
| 3 | 0.0954 | 0.0996 | 2.0 | 2.1 | |
| SS= 4 g/l | | | | | |
| 1 | 0.0955 | 0.1036 | 2.0 | 4.1 | |
| 2 | 0.0951 | 0.1041 | 2.0 | 4.5 | 4.2 |
| 3 | 0.0964 | 0.1042 | 2.0 | 3.9 | |
| SS= 8 g/l | | | | | |
| 1 | 0.0954 | 0.1036 | 1.0 | 8.2 | |
| 2 | 0.0956 | 0.1038 | 1.0 | 8.2 | 8.2 |
| 3 | 0.0950 | 0.1033 | 1.0 | 8.3 | |
| SS= 10 g/l | | | | | |
| 1 | 0.0961 | 0.1047 | 0.8 | 10.8 | |
| 2 | 0.0966 | 0.1052 | 0.8 | 10.8 | 10.7 |
| 3 | 0.0958 | 0.1042 | 0.8 | 10.5 | |
| SS= 20 g/l | | | | | |
| 1 | 0.0966 | 0.1051 | 0.4 | 21.3 | |
| 2 | 0.0954 | 0.1038 | 0.4 | 21.0 | 20.1 |
| 3 | 0.0958 | 0.1030 | 0.4 | 18.0 | |
| SS= 30 g/l | | | | | |
| 1 | 0.0951 | 0.0982 | 0.1 | 31.0 | |
| 2 | 0.0956 | 0.0986 | 0.1 | 30.0 | 31.0 |
| 3 | 0.0955 | 0.0987 | 0.1 | 32.0 | |
| SS= 40 g/l | | | | | |
| 1 | 0.0954 | 0.0995 | 0.1 | 41.0 | |
| 2 | 0.0956 | 0.0994 | 0.1 | 38.0 | 40.7 |
| 3 | 0.0950 | 0.0993 | 0.1 | 43.0 | |

Zn(II)

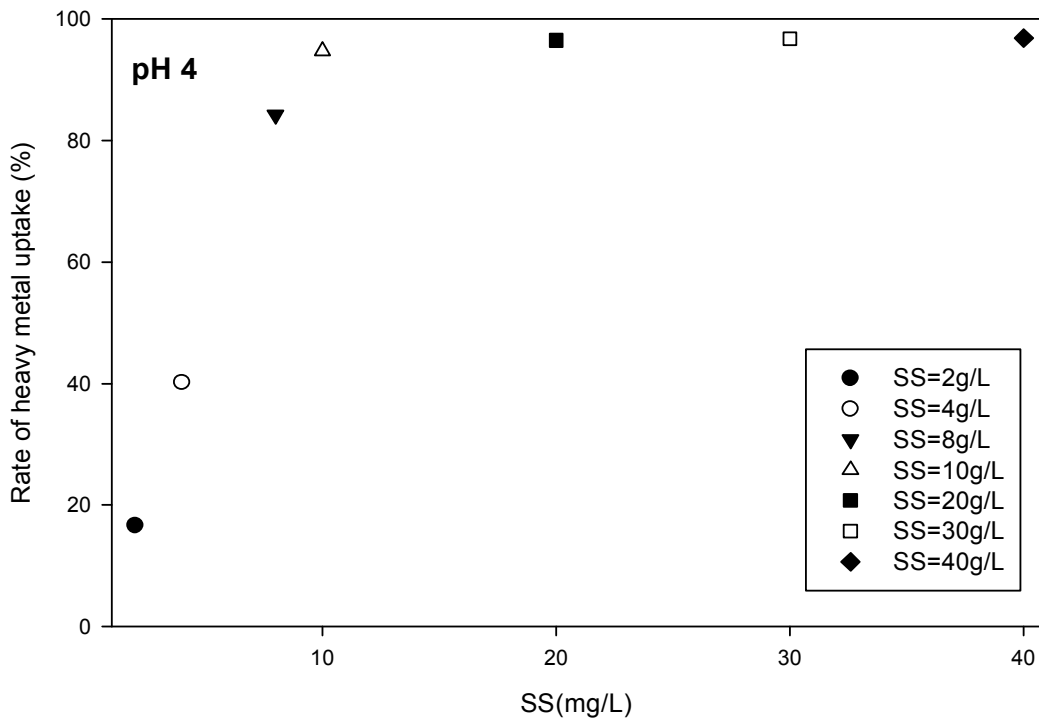


Figure 23. Influence of SS concentration on Zn(II) uptake by untreated sludge particulates at pH4. ; SS=2, 4, 8, 10, 20, 30 and 40 g/L, Initial heavy metal concentration $C_0= 100 \mu\text{M}$; Field ionic strength ; Equilibration time=1 hour

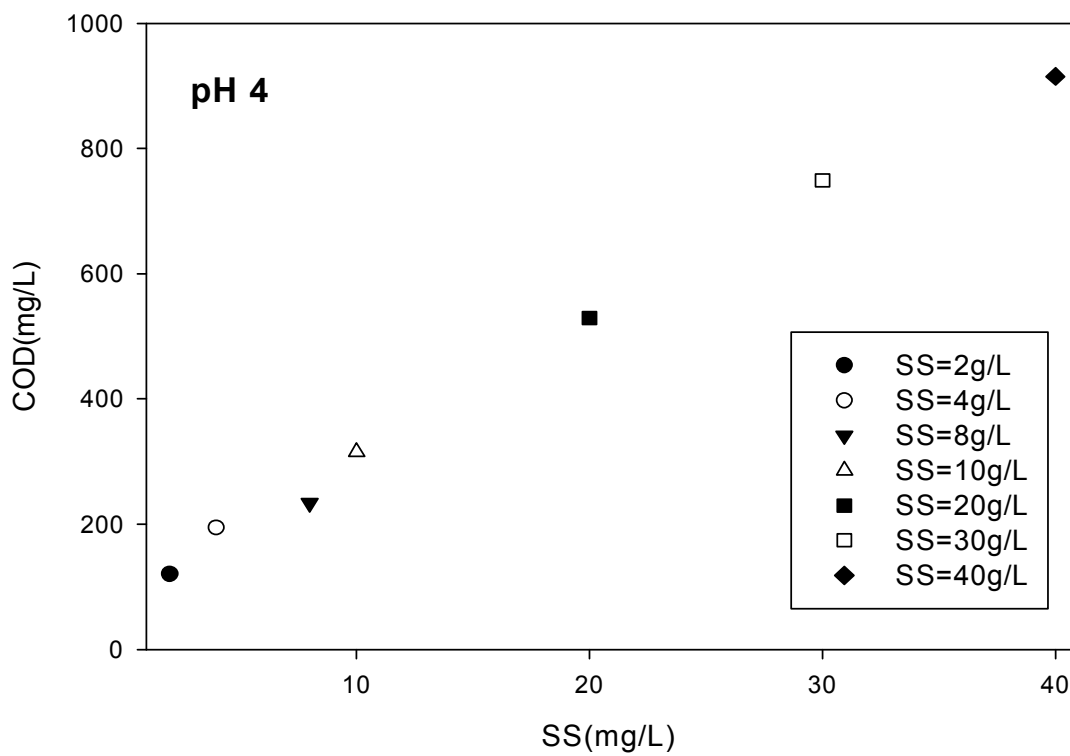


Figure 24. Organic matter dissolution during Zn(II) uptake experiments. Conditions are same as Figure 23

Zn(II)

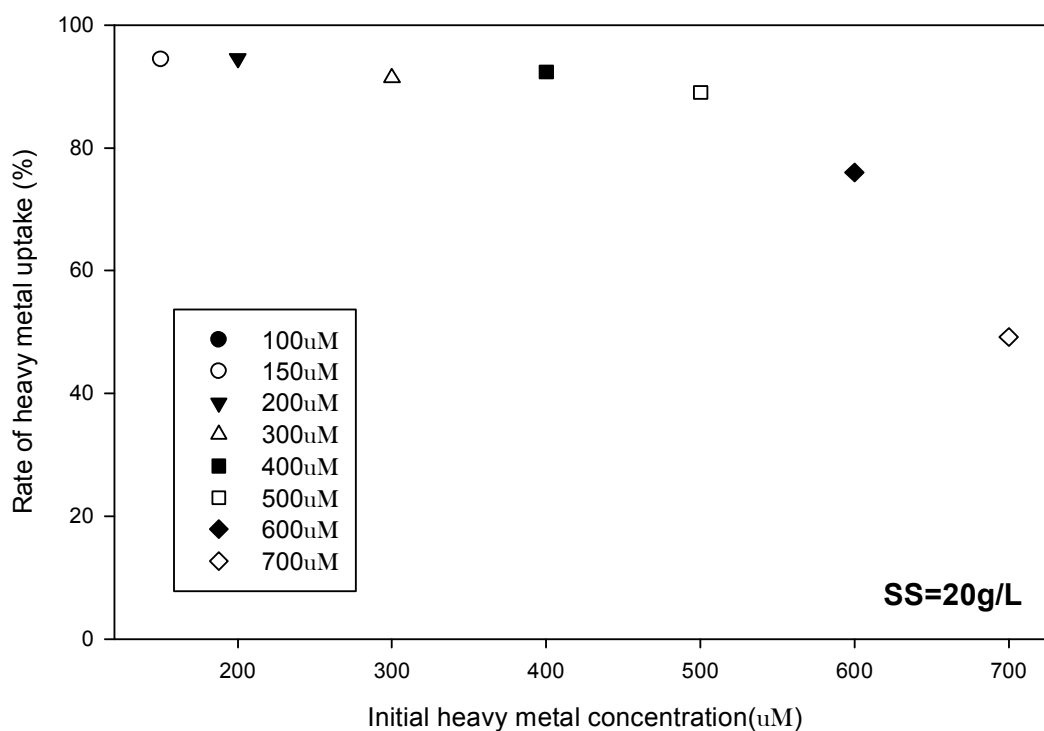


Figure 25. Influence of Initial heavy metal concentration on Zn(II) uptake by untreated sludge particulates with SS concentration controlled constantly. ; SS=20 g/L, Initial heavy metal concentration C_0 = 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600 and 700 μ M ; Field ionic strength ; Equilibration time=1 hour

4.2.5. pH 변화에 따른 중금속이온의 흡수와 DOM의 관계

pH 2에서 12까지 변화시킨 일정 SS농도의 콜로이드 용액 중에 가한 실험 중금속 이온들의 흡수율은 pH 6~10의 범위에서 가장 높았으며, pH 2~4의 범위에서 가장 낮은 흡수율을 보여주었지만 흡수실험 중에 유리된 DOM의 농도는 중금속 흡수율과 정반대의 경향을 나타내었다. 대표적으로 Figure 26을 살펴보면, pH 2에서 DOM(여기에서는 TOC 농도로 측정됨)의 농도가 월등히 높은 것으로 보아, 강산성 영역의 콜로이드 용액 중의 슬러지 입자에 혼합된 유기물은 양성화된 DOM(HL) 상태로 존재함을 알 수 있었다. 그리고 pH가 7보다 높아지면서 TOC(Total Organic Carbon) 측정값은 가파르게 증가하였다.

이 실험결과를 검토하여 보면 pH 7이상의 범위에서 SS의 콜로이드 입자에 의한 중금속이온의 흡수율과 유리된 DOM농도가 증가하게 된 원인은 pH 7이하의 콜로이드 용액 중의 중금속이온과 탈 양성자화 된 DOM 사이에서 형성된 중금속이온-DOM의 복합체(ML^+)가 pH 7이상의 콜로이드 용액 중에서 L^- 이온으로 2차 해리되기 때문이다. 그러므로 중금속 이온들은 DOM에 우선하여 슬러지 입자에 의해 흡수되고 DOM에 의한 금속이온의 흡수력보다 SS입자에 의한 금속이온의 흡수력이 보다 큼을 알 수 있다.^{1),17)}

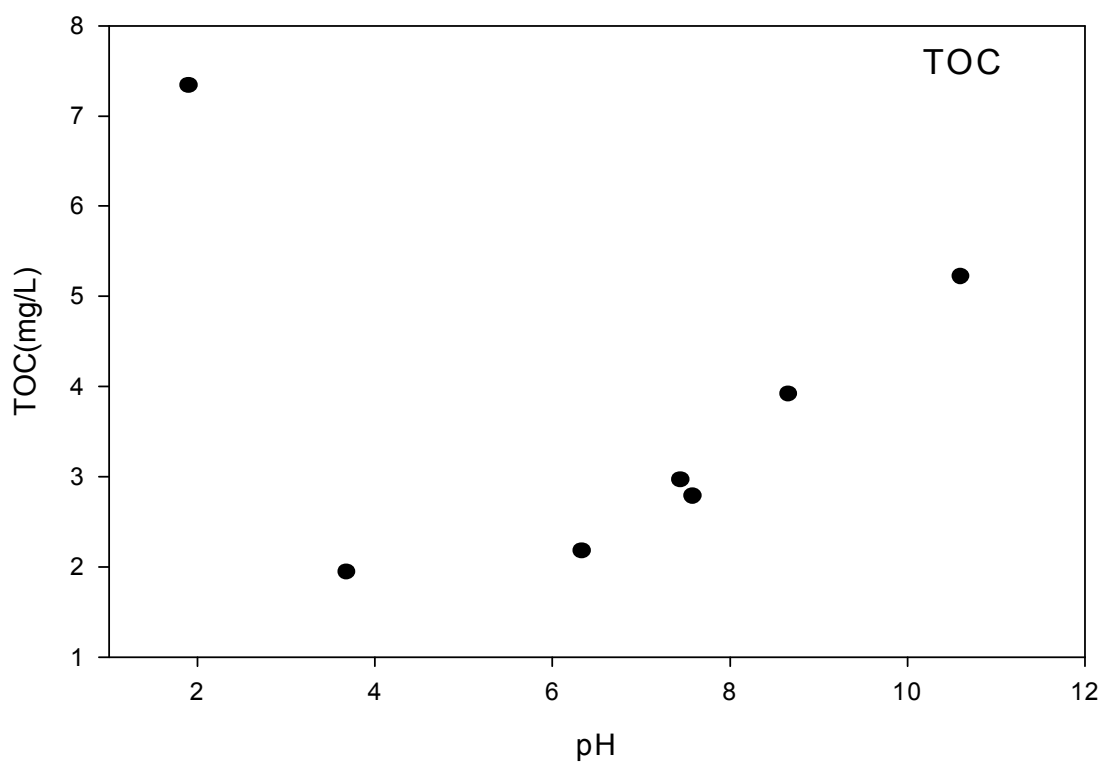


Figure 26. Organic matter dissolution during Heavy metal uptake experiments. Conditions are same as Figure 16

4.3. SOM⁺ 착이온의 화학적 조성 및 구조 분석

순수한 슬러지와 중금속 이온(Cr(III))이 흡수가 된 슬러지의 화학적 조성과 구조를 비교하기 위해서 FT-IR 분광분석(Figure 27과 Table 11)을 수행한 결과, 순수한 슬러지에서는 Cr(III)을 확인 할 수 없었지만, Cr(III)이 흡수 된 슬러지에서는 Cr(III)의 spectrum을 확인 할 수 있었다.

그리고 pH 7로 조정된 콜로이드 용액중의 SS입자에 Cr(III)이 흡수 된 슬러지의 구조변화를 확인한 결과, 중금속이온이 흡수되기 전 SS입자의 spectrum에서 확인할 수 없었던 새로운 파수의 spectrum이 발견되었거나 파수의 이동이 관찰되었다. 특히, 1789.5 cm⁻¹에서 carboxylic group의 C=O:Cr(III) 착물, 1383.2 cm⁻¹에서 nitrate group의 N-O:Cr(III) 착물, 1093.4 cm⁻¹에서 carbonyl group의 C=O:Cr(III) 착물 및 836.2 cm⁻¹에서 amine group의 H₂N:Cr(III) 착물의 새로운 파수를 확인 할 수 있었다.^{12),31)~32)} 다른 연구결과에 따르면, 활성 슬러지에 Cd(II)와 Pb(II)를 흡수 후 spectrum을 확인 한 결과, 1621, 1418 Cm⁻¹에서의 carboxylate spectrum의 세기가 약해졌으며, 1225 Cm⁻¹에서 C-O band의 진동수가 보다 낮은 진동수로 이동하였다. 이러한 피크의 변화는 중금속 제거와 carboxylic group의 관계를 보여주고 있다. 사실 중금속 이온들과 carboxylic 흡착제간의 상호작용은 C=O와 C-O의 늘어짐 피크의 거리 감소에 전반적인 원인이 된다.²¹⁾ 이 결과를 근거로 해석하여 보면, 콜로이드 용액 중의 탈 양성자화 된 슬러지입자(SO⁻)와 DOM(L⁻)이 중금속이온(M²⁺)과 배위결합하여 경쟁적으로 착이온 복합체(SOM⁺와 ML⁺)를 형성한다는 사실을 확인 할 수 있었다. 그러나 이들의 착이온 복합체에 대한 형성과정을 액체 열량측정법으로 검토하여 착이온 복합체의 형성상수를 계산하고 엔탈피 측정하면, 보다 흡수과정을 체계적으로 증명할 수 있을 것인데 이 부분을 해결하지 못한 점이 아쉽다. 그래서 본 연구자는 이들의 문제해결을 위해 추후과제에서 살펴볼 예정이다.

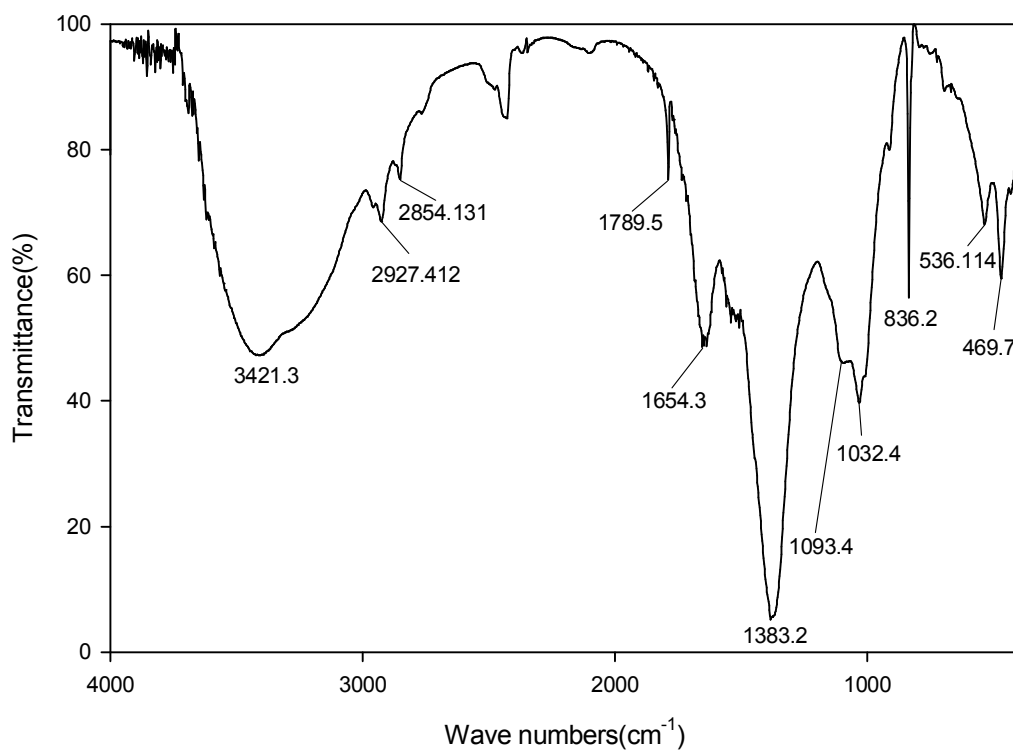


Figure 27. FT-IR spectrum of Cr(III)-absorbed (at pH 7) on sludge

Table 11. Representative wavenumber of Cr(III)-uptake (at pH 7) sludge

| New wave Number (Cm ⁻¹) | Band |
|-------------------------------------|---|
| 1789.5 | C=O:Cr(III) Complex of carboxyl group |
| 1383.2 | N-O:Cr(III) Complex of nitrate group |
| 1093.4 | C=O:Cr(III) Complex of carbonyl group |
| 836.2 | H ₃ N:Cr(III) Complex of amine group |

제 5 장 결 론

1. 순수 슬러지의 원소분석결과 원소의 함량은 N, P < H < C의 순으로, EDS의 분석결과 금속과 탄소함량의 비율은 Mg < K < Na < Cl < Ca < Fe < Al < Si < C의 순으로 그리고 XRD의 분석결과 Muscovite < Albite < Halite < Quartz의 순으로 분포되었음을 확인하였다. 따라서 순수 슬러지는 점토광물과 유기물로 이루어진 혼합물이다
2. 순수 슬러지의 유기물은 3423.6 cm^{-1} ; O-H band, 2925.6 및 2852.2 cm^{-1} ; CH_2 , 1638 cm^{-1} ; COO, C=O 그리고 C-N peptide bond, 1545.1 cm^{-1} ; C-N peptide bond, 1455.4 cm^{-1} ; phenolic O-H과 C=O carboxylates, 1031.2 cm^{-1} ; aliphatic C-O band 및 $< 800\text{ cm}^{-1}$; phosphate and sulphur 작용기를 갖고 있는 혼합물이다.
3. 콜로이드 용액 중의 슬러지 입자에 의한 중금속이온의 흡수율은 생물학적인 활동성에 무관하며 물리-화학적인 인자(pH 와 DOM)에 의해 조절 된다. 특히, Cu(II), Co(II) 및 Cr(III)의 경우 DOM의 영향을 가장 많이 받고 pH 7~10영역에서 실험 중금속이온의 대부분은 탈 양성자 슬러지 입자와 DOM에 의해 흡수된다.
4. 중금속 흡수는 1시간 이내에 완결되며 흡수속도는 매우 빠르다. 그리고 중금속이온의 주입형태와 흡수율에 대한 상관성은 거의 없다.
5. 슬러지 입자에 의한 중금속이온의 흡수율은 Zn(II) < Cu(II) < Cd(II) < Cr(III) < Pb(II) < Co(II) < Ni(II)의 순으로 증가한다.
6. 콜로이드 용액 중의 탈 양성자화 된 슬러지입자(SO^-) 또는 $\text{DOM}(\text{L}^-)$ 와 중금속이온(M^{2+})이 상호작용 하여 경쟁적으로 착이온 복합체(SOM^+ 와 ML^+)를 형성하며, 착이온 복합체(SOM^+ 와 ML^+)의 형성상수가 최대가 될 때까지 금속이온의 흡수율은 비례하여 증가한다. 따라서 콜로이드 용액 중의 슬러지입자에 의한 중금속이온의 흡수속도는 슬러지입자와 DOM의 탈 양성자화 반응속도에 의존한다.

7. 중금속 이온들은 콜로이드 용액 중의 슬러지입자와 DOM의 carbonyl, nitrate, 및 amine ligand에 의해 배위결합 된다.

참고문헌

1. Wang J, Huang C.P., Herbert E., Allen, "Modeling heavy metal uptake by sludge particulates in the presence of dissolved organic matter," *Water Res.*, **37**, 4835~4842(2003).
2. Dong W. Kim, Daniel K. Cha, Wang J., Huang CP., "Heavy metal removal by activated sludge : influence of *Nocardia amarae*," *Chemosphere.*, **46**, 137~142(2002).
3. Wang J, Huang CP, Allen HE., "Surface physical-chemical characteristics of sludge particulates," *Water Environ Res.*, **72**(5), 545~553(2000).
4. C.H. Weng, C.P. Huang., "Adsorption characteristic of Zn(II) from dilute aqueous solution by fly ash," *colloids and Surface.*, **247**, 137~143(2004).
5. Stanley E. Manahan., "Environmental Chemistry, Eighth edition," 112~127, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C(2005)
6. Timothy M., LaPara, James E. Alleman, P. Greg Pope., "Miniaturized closed reflux, colorimetric method for the determination of chemical oxygen demand," *Water Management.*, **20**, 295~298(2000).
7. De-Yin Huang, Li Zhuang, Wei, Dong Cao, Wei, Xu., "Comparison of dissolved organic matter from sewage sludge and sludge compost as electron shuttles for enhancing Fe(III) bioreduction," *J soil Sediments.*, **10**, 1007~1014(2009).
8. Osman Gulnaz, Aysenur Kaya, Sadik Dincer., "The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye," *Journal of Hazardous Materials.*, **B134**, 190~196(2006).

9. D.S. Soejoko, M.O. Tjia., "Infrared spectroscopy and X ray diffraction study on the morphological variations of carbonate and phosphate compounds in giant prawn skeletons during its moulting period," *Journal of Materials Science.*, **38**, 2087~2093(2003).
10. M. Hojamberdiev, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, Z. Kadirova., "Preparation and sorption propertise of materials from paper sludge," *Journal of Hazardous Materials.*, **151**, 710~719(2008).
11. M. Grube, J. G. Lin, P. H. Lee, S. Kokorevicha., "Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy," *Geoderma.*, **130**, 324~333(2006).
12. Osman Gulnaz, Saadet Saygideger, Erdal Kusuran., "Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge : effect of physico-chemical environment and kinetics study," *Journal of Hazardous Materials.*, **B120.**, 193~200(2005).
13. Abdul G. Liew, Azni Idris, Calvin H. K. Wong, Abdul A. Samad, Megat Johari M. M. Noor and Aminuddin M. Baki., "Incorporation of Sewage Sludge in Clay Brick and its Characterization," *Waste Manag Res.*, **22**(226), 226~233(2004)
14. Ena Smidt, Katharina Meissl., "The applicability of fourier transform infrared(FT-IR) spectroscopy in waste management," *Waste Management.*, **27**, 268~276(2007).
15. Abdelmajid Jouraiphy, Soumia Amir, Mohamed El Gharous, Jean-Claude Revel, Mohamed Hafidu., "Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste," *International Biodeterioration & Biodegradation.*, **56**, 101~108(2005).

16. S. M. Barlow, R. Raval., "Complex organic molecules at metal surfaces : bonding, organization and chirality," *Surface Science Reports.*, **50**, 201~341(2003).
17. J.W.C. Wong, K.L. Li, L.X. Zhou, A. Servam., "The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge," *Geoderma.*, **137**, 310~317(2007).
18. Julien Laurent, Magali Casellas, Christophe Dagot., "Heavy metals uptake by sonicated activated sludge : relation with floc surface properties," *Journal of Hazardous Materials.*, **162**, 652~660(2009).
19. Jianmin Wang, C. P. huang, Herbert E. Allen, Daniel K. Cha, Dong-Wook Kim., "Adsorption characteristics of dye onto sludge particulates," *Journal of Colloid and Interface Science.*, **208**, 518~528(1998)
20. S. Comte, G. Guibdu, M. Baudu., "Biosorption properties of extracellular polymeric substances(EPS) towards Cd, Cu and Pb for different pH value," *Journal of Hazardous Materials.*, **151**, 185~193(2008).
21. F. Pagnanelli, S. Mainelli, L. Bornoroni, D. Dionisi, L. Toro., "Mechanisms of heavy-metal removal by activated sludge," *Chemosphere.*, **75**, 1028~1034(2009).
22. N. Commeneges-Bernole, J. Marguerie., "Adsorption of heavy metals on sonicated anctivated sludge," *Ultrasonics Sonochemistry.*, **16**, 83~87(2009).
23. Akio Imai, Takehiko Fukushima, Kazuo Matsushige, Yong-Hwan Kim, Kwangsoon Choi., "Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants," *Water Research.*, **36**, 859~870(2002).

24. Vina Kumar Jha, Yoshikazu Kameshima, Akira Nakajima, Kiyoshi Okada, Kenneth J.D., MacKenzie., "Effect of grinding and heating on Ni²⁺ uptake properties of waste paper sludge," *Journal of environmental Management.*, **80**, 363~371(2006).
25. Alexandra Guedes, Fernando Noronha, A. Carmelo Prieto., "Characterization of dispersed organic matter from lower palaeozoic metasedimentary rocks by organic petrography, X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis," *International Journal of Coal Geology.*, **62**, 237~249(2005).
26. Gilles Guibaud, Eric van Hullebusch, Francois Bordas., "Lead and cadmium biosorption by extracellular polymeric substances(EPS) extracted from activated sludge : pH-sorption edge tests and mathematical equilibrium modelling," *Chemosphere.*, **64**,1955~1962(2006).
27. Daoyong Zhang, Jianlong Wang, Xiangliang Pan., "Cadmium sorption by EPSs produced by anaerobic sludge under sulfate-reducing conditions," *Journal of Hazardous Materials.*, **138**, 589~593(2006).
28. Jiang Kan, SUN Tei-heng, SUN Li-na, LI Hai-bo., "Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline," *Journal of Environmental Sciences.*, **18**(6), 1221~1225(2006).
29. Jianmin Wang, C. P. Huang, Herbert E. Allen., "Effect of pH on metal uptake by anaerobic sludge," *Environmental Engineering Science.*, **24**(8), 1095~1104(2007).

30. Shu-Yii Wu, Chun-Hsiung Hung, Chi-Neng Lin, Hsin-Wei Chen, An-Sheng, Lee,Jo-Shu Chang., "Fermentative Hydrogen Production and Bacterial Community Structure in High-Rate Anaerobic Bioreactors Containing Silicone-Immobilized and Self-Flocculated Sludge," *Biotechnology and Bioengineering.*, **10**, 934~946(2006).
31. Soumia Amir, Abdelmajid Jouraiphy, Abdelilah Meddich, Mohamed E Gharous, Peter Winterton, Mohamed Hafidi., "Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR," *Journal of Hazardous Materials.*, **177**, 524~529(2010).
32. E. Smidt, V. Parravicini., "Effect of sewage sludge treatment and additional aerobic post-stabilization revealed by infrared spectroscopy and multivariate data analysis," *Bioresource Technology.*, **100**, 1775~1780(2009).

저작물 이용 허락서

| | | | | | |
|------------|--|-----|-------------|-------------------|-----|
| 학 과 | 환경공학과 | 학 번 | 20087111 | 과 정 | 석 사 |
| 성 명 | 한 글 : 김 근 호 | | 한 문 : 金 槿 昊 | 영 문 : Kim Keun Ho | |
| 주 소 | 광주광역시 남구 진월동 금광하늘연가 106동 605호 | | | | |
| 연락처 | E-mail : ma_1242@naver.com | | | | |
| 논 문 제 목 | 한글 : 중금속, DOM 및 슬러지 입자간의 화학적 상호작용 | | | | |
| | 영문 : Chemical interactions of Heavy metals, DOM, and sludge particulates | | | | |

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의() 반대()

2010 년 8 월

저작자: 김 근 호 (인)

조선대학교 총장 귀하