

수피의 화학적 처리에 의한 카드뮴 제거 효과

유재국·이명구·조준형
강원대학교 산림과학대학 제지공학과

1. 서론

목재를 이용하는데 있어서 목재의 20 - 30%의 체적을 차지하는 수피 폐기물의 방치는 해결하기 어려운 문제로 대두되고 있다. 매립이나 연소에 의한 처리가 대부분을 차지하고 있었지만, 이러한 방법도 많은 제한을 받게 되어 수피는 제한적으로 연료나 ground cover로 사용되고 대부분은 폐기물로 된다. 수피는 잘 분해되지 않고, 폐기가 용이하지 않기 때문에 새로운 활용 방법의 모색이 이루어졌다. 뿐만 아니라, kenaf fiber, coconut shell, straw 등과 같은 재생산이 가능한 lignocellulosic 물질의 재활용으로 화학적인 변형을 통한 중금속 이온의 흡착 제거가 관심을 가지고 있다.

1970년 초반에 Randall, J.M.에 의해 농업 부산물로부터 중금속 이온의 제거가 흥미롭게 상승했고, 농업 부산물의 polyphenolic groups이 양이온의 중금속을 제거할 수 있는 위치라고 추측하였고, 목재의 수피는 높은 tannin을 함유하고 있어 중금속 흡착제로써 기능이 있다고 생각되어졌다. 1976년에 Randall, J.M.에 의해 formaldehyde와 황산을 사용하여 화학적으로 변형시켜 중금속 이온의 흡착성능을 살펴보았다. 목재 수피의 경우 값이 싸고, 양적으로 모든 나라에서 허용이 가능하기 때문에 이와 같은 방법을 사용하면, 저렴한 비용으로 중금속 이온을 제거할 수 있을 뿐만 아니라 수피의 폐기물 처리 문제도 함께 해결이 되기 때문에 각광을 받는 방법으로 떠올랐다. 그러나 현재 formaldehyde의 경우 발암물질이라는 문제점을 가지고 있기 때문에 많이 사용을 할 수 없다는 단점을 가지고 있다.

최근에는 1999년에 Rohrbach, Ronald and co-worker에 의해 섬유상의 물질을 사용하여 연속적으로 금속 이온을 제거할 수 있는 시스템을 개발 특허를 출원하였다. 국내에서는 1986년 김정식, 백기현 등에 의해 수피에 의한 중금속 흡착효과에 대한 연구 결과가 발표되기도 했다. 이와 같이 ligno-cellulosic 물질을 화학적으로 변형시켜 폐액중에 포함되어 있는 금속 이온을 제거하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이에 본 연구에서는 nitration에 의한 ligno-cellulosic 물질의 화학적인 변형이 시도되었다. Nitration은 nitro(NO_2)기를 셀룰로오스나 리그닌에 도입하여 금속이온의 흡착 능력을 향상시키는 방법이다. Nitration은 Fig 1.과 Fig 2.에 나타낸 반응식처럼 반응하여 carboxylic group과 nitro group을 생성하여 금속 이온의 흡착 제거 효율을 증대시킨다.

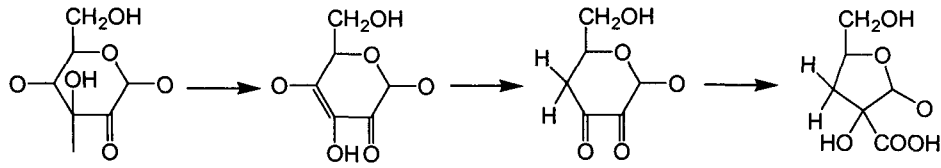


Fig. 1 Cellulose part of Nitration of the Ligno-cellulosic Materials.

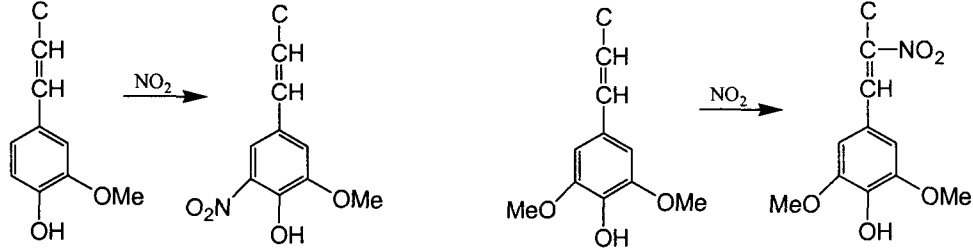


Fig. 2 Lignin part of Nitration of Ligno-cellulosic Materials.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

수피로는 국내에서 자생하고 있는 소나무 수피 중 외피를 사용하였으며, wiley mill로 분쇄한 후 40 -100mesh의 통과 분을 사용하였다. 질산(덕산 약품 공업 주식회사(주), assay 60 - 66%)과 황산(Yakuri pure chemical, assay 95%이상)을 사용하였고, 금속 폐액 제조용으로는 cadmium chloride(Junsei chemical Co. Ltd, assay 98%)를 사용하였다. Cadmium 흡착 실험에 사용된 column의 규격은 15×105mm이며, 펌프로는 Cole-parmer instrument의 정량 펌프를 사용하여 8ml/min의 유속으로 주입하였다. Cadmium 흡착 결과 실험은 AAS(atomic absorption spectrometer)를 사용하여 정량하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. Nitration

분쇄된 수피 50g을 삼구 플라스크에 넣고, 질산과 황산을 일정한 농도로 혼합하여 첨가한 후 Table 1과 같은 조건에서 mechanical stirrer를 사용하여 반응시킨 후 화학적으로 변형된 목재 수피를 얻었다.

Table 1 Parameters of Nitration

	Concentration of Nitration Soln.(mole)	Reaction Temp.(°C)	Reaction Time(hr)
Sample 1	1.7	60	3
Sample 2	2.0	60	2
Sample 3	2.4	50	2

2.2.2 카드뮴 흡착 실험

일정한 농도(50ppm)로 제조된 cadmium 함유 용액을 화학적으로 변형된 수피 1g을 column에 충전한 후 정량펌프로 통과시켜 전후의 cadmium 이온 농도를 비교하였다. 또 대부분의 금속 이온이 pH에 따라 거동이 변하기 때문에 pH 변화에 따른 흡착 거동도 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

중금속 이온 등 양이온성의 이온을 흡착 제거하기 위해 목재의 수피를 화학적으로 변형시켜 ion-exchange capacity를 증대시켜 광산 폐수나 산업 폐수 등의 정화를 위해 사용하기 위한 결과를 얻었다. 목재 수피의 nitration은 Table 2와 같은 결과에 의해 가장 ion-exchange 효과가 있는 항목으로 결정하여 cadmium 흡착에 대한 결과를 살펴보았다.

Table. 2 Preparation Data of Nitration

Concentration (mole)	Temperature (°C)	Time (hr)	Yield (%)	Capacity Increased (%)
2.4	60	4	71.3	109.5
2.4	50	2	84.5	114.0
2.4	40	3	86.7	103.3
2.0	60	2	75.9	176.7
2.0	50	3	84.9	105.5
2.0	40	4	87.0	103.9
1.7	60	3	80.1	115.6
1.7	50	4	84.7	111.5
1.7	40	2	87.0	102.1

각각의 온도와 시간, 농도에 따른 결과에 따라 1.7mole 60°C 3시간, 2.0mole 60°C 2시간, 2.4mole 50°C 2시간에 최고의 ion-exchange 증가를 나타냈다. 이 조건으로 화학적으로 변형된 목재 수피의 cadmium 흡착 능력에 대해 살펴보았다.

Fig. 3은 각 조건에 따른 cadmium 흡착 능력을 살펴 본 결과로 2.0mole, 60°C, 2시간의 경우가 가장 좋은 ion-exchange 능력을 가지게 하는 것으로 나타났다.

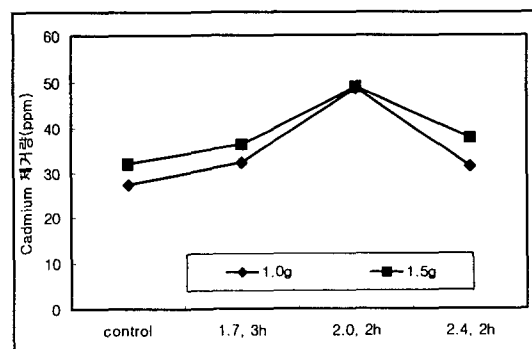


Fig. 3 Effect of Nitration condition on Cadmium Absorption.

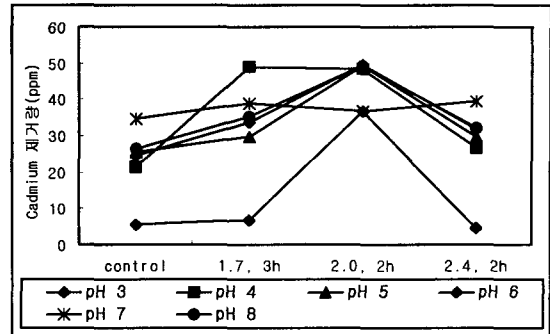
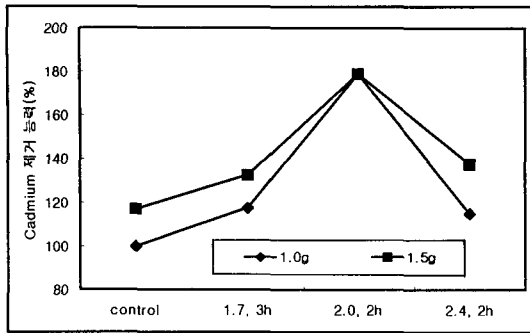


Fig. 4 Capacity Ratio of Ion-exchange Effect. Fig. 5. Effect of pH on Cadmium Absorption.

Fig 5는 pH에 따라 cadmium 흡착에 대하여 살펴 보았다. pH에 관계없이 2.0mole 60°C 2시간의 경우가 가장 높은 효과를 나타냈으며, pH가 상승할수록 제거 효율은 증가하는 것으로 나타났다.

pH 3에서 가장 낮은 이온 흡착 능력을 보이는 것은 이 영역 이하에서 카르복실기가 -COO-가 아닌 양성자가 첨가된 형태인 -COOH로 존재하기 때문에 이에 의한 이온 흡착력이 감소한 것으로 사료된다.

4. 결 론

Ion-exchange 능력을 증대시키기 위한 화학적 변형 중 nitration의 조건은 2.0mole, 60°C, 2시간이 최고의 능력을 지니는 조건이다. Ion-exchange 능력은 pH가 3일 때 모든 범위에 서 최저의 값을 가진다.

인용문헌

1. Randall, J.M., Bermann, R.L., Garrett, V., Waiss, Jr., A.C., Forest Product Journal, 24(9): 80(1984)
2. Randall, J.M., Hautala, E., Waiss, Jr., A.C., Tschernitz, J.L., Forest Product Journal, 26(8): 46(1976)
3. Gloaguen, V., Morvan, H., J. ENVIRON. SCI. HEALTH. A 32(4): 901(1997)
4. 민용원, 이동흡, 이해익, 정연호, 백기현, '98 한국목재공학회 춘계 학술발표회 요지집, 249
5. Rohrbach, R., W.O. Patent 99/19523