

생물질재료에 의한 중금속 흡착에 관한 연구

정석희 · 감상규 · 이민규*

제주대학교 해양과학대학 해양환경공학과, *제주대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 10월 26일 접수)

Study on the Adsorption of Heavy Metal Ions by Biomaterials

Seok-Hee Jeong, Sang-Kyu Kam and Min-Gyu Lee*

Dept. of Marine Environmental Engineering, Cheju National University
**Dept. of Chemical Engineering, Cheju National University*
(Manuscript received 26 October 1993)

Abstract

This study was conducted for the efficient utilization of biomaterials such as starch residue, tangerine skin, and green tea residue, which are agricultural by-products discarded in Cheju Province annually, as adsorbents and biomaterials were examined for their removal ability of heavy metal ions in waste water by batch adsorption experiments.

The removal efficiency of biomaterials for heavy metal ions was above 80-90% and almost similar to activated carbon and the adsorption ability of those treated with 포르말린 was improved in the green tea residue only for Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} . In the conditions of pH, the removal efficiency of heavy metal ions was high in the range of 5-7. In the solutions which heavy metal ions were mixed, the removal efficiency was similar at Ag^+ , Pb^{2+} and reduced to about 10% at the other ions, as compared with the solutions they were not mixed.

Adsorption isotherm of biomaterials was generally obeyed to Freundlich formular than Langmuir formular and Freundlich constant, $1/n$ were obtained in the range of 0.1-0.5.

Key Words : heavy metal adsorption, biomaterials, adsorption ability, adsorption isotherm

1. 서 론

산업이 발달됨에 따라 산업폐수의 양은 점차 증가하고 있을뿐만 아니라 오염물질의 종류도 점차 다양해지고 있다. 특히 폐수중의 중금속 성분은 생체내에 축적될 뿐만 아니라 인간생존을 위협하는 공해물질로서 수질오염의 주요 원인이 되는데 이러한 폐수중의 유해중금속 성분을 제거하는 방법으로는 일반적으로 용존이온을 수산화물등으로

응집침전시키는 응집침전법, 흡착법, 및 이온교환법이 많이 사용되고 있으나, 응집침전법은 침전물을 완전히 침강시켜야 하므로 상당히 큰 침전층과 다량의 응집제가 필요할 뿐 아니라 생성슬러지량이 현저하게 많아지는 단점이 있다(Breck, 1974 ; Schreeder, 1977).

이온교환 또는 흡착법에 있어서 이온교환제 또는 흡착제로서는 활성탄, 실리카겔, 활성알루미나 및 이온교환수지 등이 대표적으로 널리 사용되고

있다. 이들은 물리 화학적인 폐수처리에 많이 사용되고 있으나 가격이 고가이기 때문에 이온교환능 또는 흡착처리능력이 우수함에도 불구하고 일반적으로 대량소비가 되지않고 특수한 경우에만 이용되고 있는 실정이다(Weber and Morris, 1963 ; Murakami *et al.*,1981).

최근에는 동물 및 식물질 재료를 흡착제로 이용하여 수중에 함유되어 있는 중금속류를 제거하는 실험이 진척되고 있다. Miyamoto *et al.*(1978)은 천연 양모를 먼저 가용성 keratine으로 만든 다음 이 keratine을 가교시켜 입상 gel을 만든 결과 천연 양모보다 Hg(II) 포집이 현저히 우수하다고 하는 것을 보였다. Randall *et al.*(1974, 1975, 1978)은 수피 및 땅콩껍질을 이용한 중금속 이온의 제거를 검토하였으며, 후자의 경우 포르말린으로 처리하였을 때 미처리의 것에 비하여 중금속 흡착제로서 더욱 효과적이었다고 하였다. Kumar 와 Dara(1981)는 건조분쇄한 양과 껍질을 포르말린 처리한 경우에 수중의 여러가지 중금속 이온의 제거에 대한 실험을 하였으며, Larsen 과 Schierup (1981)는 분말상의 벚짚을 이용하여 중금속 이온의 제거를 검토한 결과 벚짚의 흡착능은 활성탄에는 미치지 않으나 톱밥(소나무)보다는 우수할 뿐만 아니라 또한 중금속이 흡착된 벚짚을 묽은 염산으로 세정시키면 5회 정도 재사용할 수 있다고 보고하였다. Kimura *et al.*(1986, 1987, 1988)은 녹차잎을 이용하여 흡착실험을 행한 결과 녹차잎에 포함된 탄닌 성분들이 금속이온과 착염을 형성하거나 화학흡착에 의해 수중으로부터 중금속류를 포집제거하는 능력이 있음을 밝혔다.

최근 국내에서도 생물질재료를 이용한 폐수처리에의 활용에 대해 많은 관심과 연구(Yun, 1983 ; Rho *et al.*, 1984)가 이루어지고 있으나 폐기물인 전분박 또는 감귤피, 녹차 등을 이용한 폐수처리에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 제주도에서 매년 농업부산물로서 다량 폐기되고 있는 전분박, 감귤피 및 녹차등의 생물질재료를 이용하여 여러가지 중금속 이온에 대한 흡착능을 살펴봄으로써 흡착제로서의 이용 가능성을 조사하고 그에 대한 기초자료 제공과 국내자원 특히 폐기물의 재활용이라는 측면에서 시도하였

다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

흡착제로서는 녹차(제주산 작설차), 감귤피(제주산 벤줄), 전분박(제주도 H전분공장에서 채취) 및 활성탄(Tedia Chem. Co., USA)을 건조하여 70-100 mesh로 분쇄한 후 시료로 사용하였다. 본 실험에는 중금속이온 Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} 및 Cr^{6+} 을 사용하였으며, 모두 특급시약을 사용하여 조제하였다. 중금속이온 용액의 조제에는 Cu^{2+} 는 황산염을, Cr^{6+} 는 크롬산칼륨(K_2CrO_4)을, 그리고 기타 이온들은 모두 질산염을 사용하여 각각의 금속이온에 대해 10ppm이 되도록 하였다.

2.2. 시료의 포르말린처리

삼각플라스크에 시료 1g당 0.1M H_2SO_4 20ml, 포르말린 5ml를 가하여 60°C에서 2시간 진탕하였다. 증류수로 수회 세척하여 여과하고 건조한 후 처리시료 1g당 0.02M NaOH 20ml를 가하여 실온에서 1시간 진탕하였다. 다시 증류수로 수회 세척하고 110°C에서 6-8시간 건조 후 70-100 mesh로 분쇄하여 시료로 사용하였다(Kimura *et al.*, 1986).

2.3. 실험방법

시료 또는 포르말린처리 시료 각각 1g을 500ml 삼각플라스크에 취하고 10ppm의 각 금속용액 500ml을 가해 교반하면서 회분실험을 행하였다. 시료는 일정시간 간격으로 3ml씩 채취하고 이를 원심분리기(VS-4000)를 이용하여 4000rpm 이상에서 10분 동안 원심분리한 후 상등액중의 중금속이온 농도를 원자흡광광도계(GBC 904AA)로 flame법(Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} : C_2H_2 -Air ; Cr^{3+6+} : C_2H_2 - N_2O)에 의해 측정하였다.

pH 변화에 따른 영향을 살펴보기 위하여 pH가 각각 2, 5, 7, 9 및 12로 조정된 10ppm의 금속용액

을 사용 위의 실험과 동일한 방법으로 실험하였으며, 또한 실험에 사용된 금속이온들을 전부 혼합한 경우에서의 각각의 시료의 흡착능에 대해서도 실험하였다.

2.4 흡착이론

일반적으로 폐수처리에 있어서 폐수중의 특정물질이 흡착제에 의해 흡착제거되는 양은 Freundlich 또는 Langmuir 흡착등온식을 따르는 것이 보통이다.

Freundlich 흡착등온식은 실험식으로서 다음과 같이 나타내어진다.

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (1)$$

여기서 q는 흡착제 무게당 흡착된 물질의 질량(mg/g), C는 평형에서 본체용액의 농도(mg/l), K 및 1/n는 Freundlich 상수이다.

Langmuir 흡착등온식은 보통 흡착분자간에 상호작용 없이 단분자흡착의 가정하에서 얻어진 식으로서 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C \quad (2)$$

여기서 a, b는 Langmuir 상수이다.

또한 평형흡착량은 다음식에 의해 구할 수 있다.

$$q = \frac{(C_i - C) \times V}{W} \quad (3)$$

여기서 C_i는 초기농도(mg/l), C는 평형농도(mg/l), V는 용액의 체적(l), W는 흡착제의 중량(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중금속 이온 제거능

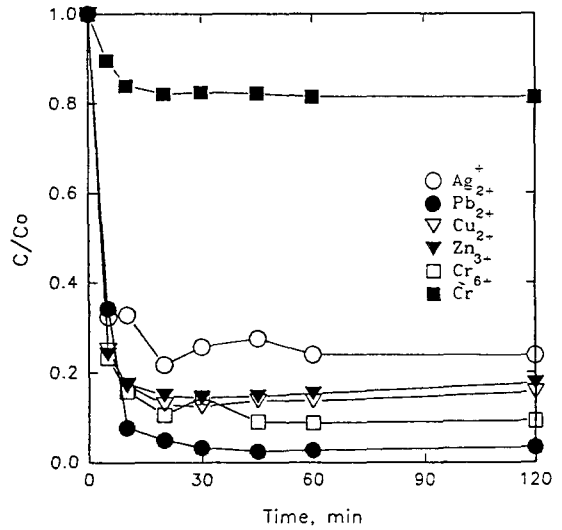


Fig. 1. Changes in C/Co of different heavy metal ions with time for starch residue.

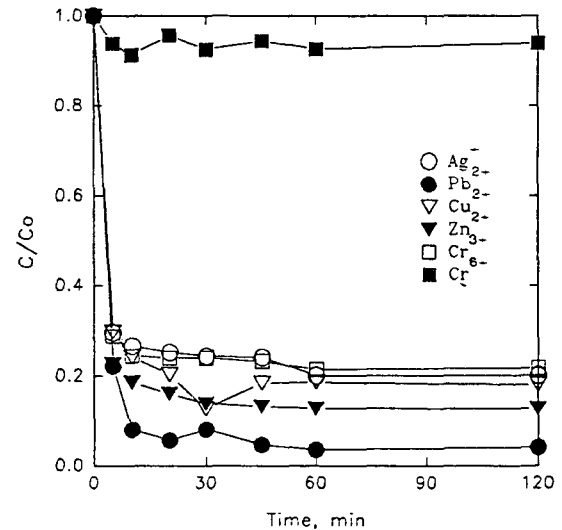


Fig. 2. Changes in C/Co of different heavy metal ions with time for tangerine skin.

시료에 의한 여러가지 중금속 이온들의 제거율을 Fig.1-4에 나타내었다. 시료 종류별로 살펴보면 전분박 > 감귤피 > 녹차의 순으로 제거능을 보였으며 중금속이온 종류별로 볼 때는 전분박, 감귤피 및 활성탄에서는 Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ 및 Cr³⁺ 이온이 80% 이상 제거되었으나 녹차의 경우는 Cu²⁺, Zn²⁺ 및 Cr³⁺ 이온이 60% 정도 밖에 제거되지 않

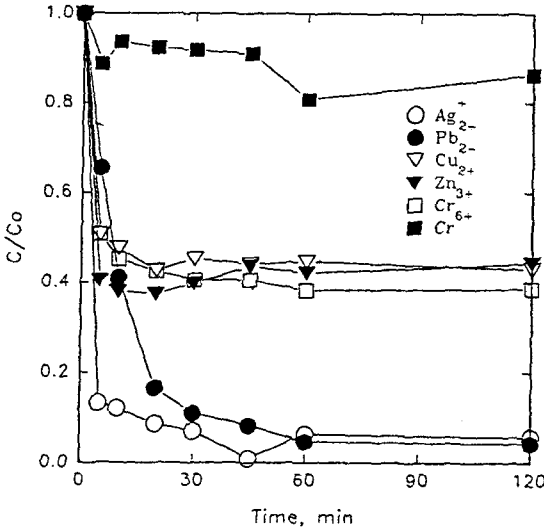


Fig. 3. Changes in C/Co of different heavy metal ions with time for green tea residue.

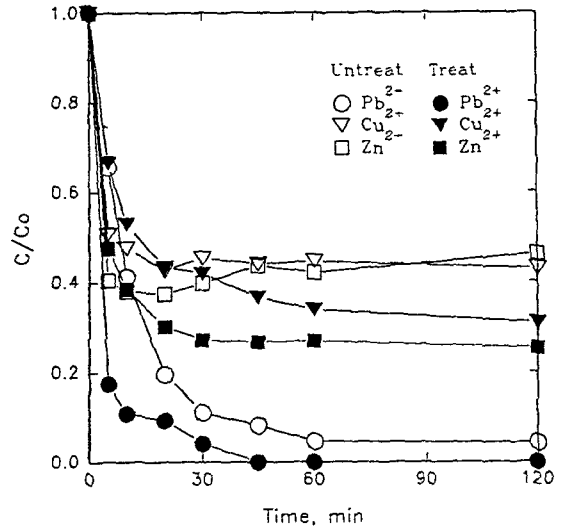


Fig. 5. Comparison of C/Co for formaline treated and untreated green tea residue.

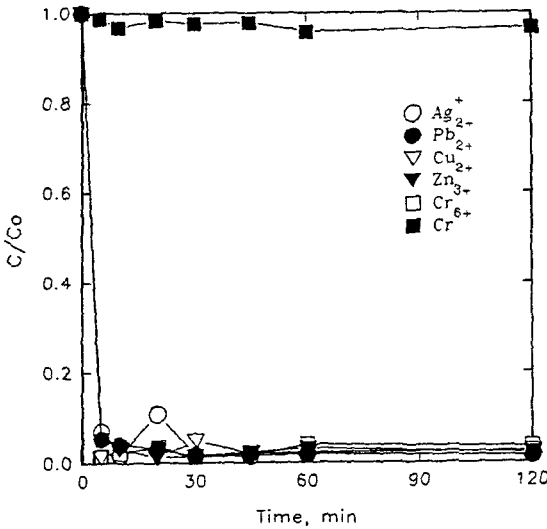


Fig. 4. Changes in C/Co of different heavy metal ions with time for activated carbon.

았다. 그러나 Pb²⁺는 모든 시료에서 거의 제거됨을 알 수 있었으며, Cr⁶⁺는 모든 시료에서 제거율이 지극히 낮았지만 활성탄 및 전분박에서는 거의 제거가 되지 않는 반면에 녹차 및 감귤피에서는 약 10% 정도가 제거되었다.

그림에서 보여지는 바와같이 시료에 대한 각 금속이온들의 제거율은 녹차에서는 다소 떨어지나

감귤피 및 전분박 시료에서는 대체적으로 80-90% 이상의 제거율을 보임으로써 이는 현재 가장 우수한 중금속 흡착제로 알려져 있는 활성탄의 흡착능과 거의 비슷한 우수한 제거능을 보이고 있음을 알 수 있었다.

이들 시료와 포르말린 처리 시료에 대한 중금속이온 제거율을 조사하여 본 결과, 대체적으로 모든 시료에 대해 포르말린처리의 효과가 제거율 향상에 거의 효과가 없었으나 상대적으로 제거율이 낮은 녹차의 경우에서만 Fig. 5에서 보여지는 바와같이 Zn²⁺, Pb²⁺ 및 Cu²⁺ 이온에 대한 흡착능이 다소 향상됨을 알 수 있었다. 이는 녹차중에 함유되어 있는 가용성 성분인 탄닌이 포르말린처리에 의해 중합되어 고분자화 됨으로써 그물구조를 이루기 때문에 금속이온의 포집능력이 향상되는 것으로 생각되어진다(Kimura *et al.*, 1986).

3.2. pH에 따른 제거율의 영향

일반적으로 본 실험에서 사용한 감귤피, 전분박 및 녹차와 같은 생물질재료들은 pH가 대체로 4-6 정도를 나타내는데, pH의 변화가 중금속이온 제거에 미치는 영향을 살펴보기 위한 실험결과를 Fig. 6-8에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이

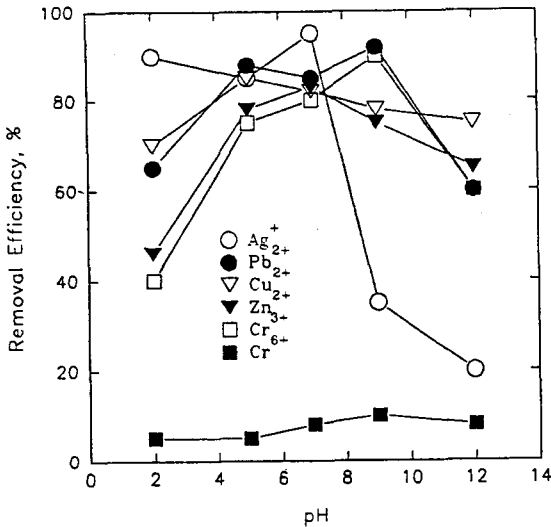


Fig. 6. The effect of pH on the removal efficiency for starch residue.

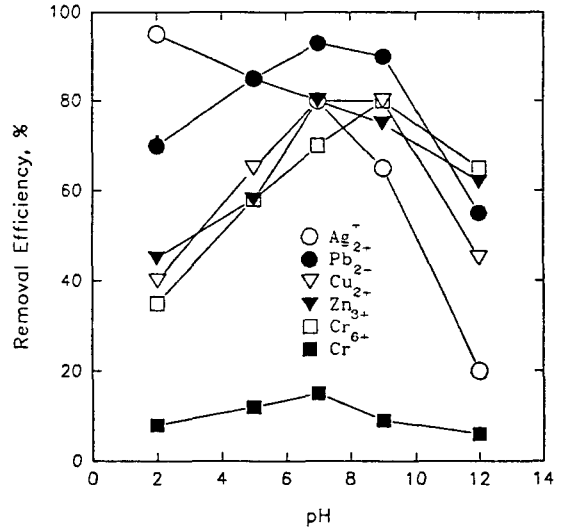


Fig. 8. The effect of pH on the removal efficiency for green tea residue.

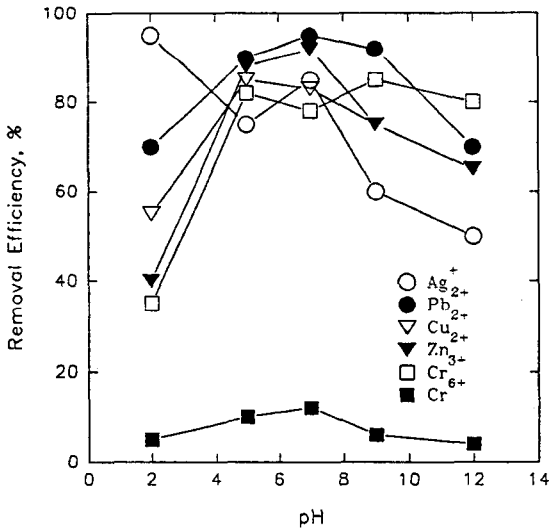


Fig. 7. The effect of pH on the removal efficiency for tangerine skin.

pH 5, 7 및 9 에서 대부분 높은 제거율을 나타내었으나 pH 2 및 12의 강산성 및 강알칼리성에서는 낮은 제거율을 보였다. 생물질재료 자체 pH와 비슷한 pH조건에서는 대체로 pH가 높아질수록 제거율이 증가하지만 알칼리 영역인 pH 9에서도 제거율이 높은 것은 용액중의 OH⁻에 의한 수산화물의 침전생성 때문인 것으로 사료된다. 그러나 pH

12의 강알칼리영역에서 제거율이 오히려 저하되는 이유는 양성수산화물 침전물이 강알칼리 영역에서는 오히려 용해되기 때문으로 보였다. pH 2 이하에서 흡착량이 낮은 것은 용액중의 수소이온이 중금속 이온과 같이 흡착됨으로써 pH가 산성으로 갈수록 수소이온 농도가 커져서 금속이온의 흡착을 방해하기 때문인 것으로 생각되며, 특히 pH 2에서 Ag⁺가 90% 이상 제거되었는데, 이것은 흡착보다는 용액중에 존재하는 Cl⁻에 의한 AgCl 침전 생성 때문인 것으로 사료되었다. Cr⁶⁺는 거의 전 pH 영역에서 10%이하의 낮은 제거율을 나타내었다.

3.3. 혼합용액중의 중금속이온의 제거율

중금속이온이 혼합된 용액에서 생물질재료에 의한 중금속이온의 제거율은 Fig 9-11에서 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와같이 Ag⁺, Pb²⁺는 단독으로 존재시 거의 유사한 제거율을 나타내었으며, Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺ 및 Cr⁶⁺는 제거율이 약 10%정도 감소되는 것을 알수 있는데, 이것은 공존하는 이온사이에서 흡착이 서로 경쟁적으로 일어나거나 흡착부위가 포화상태에 도달했기 때문인 것으로 사료되었다.

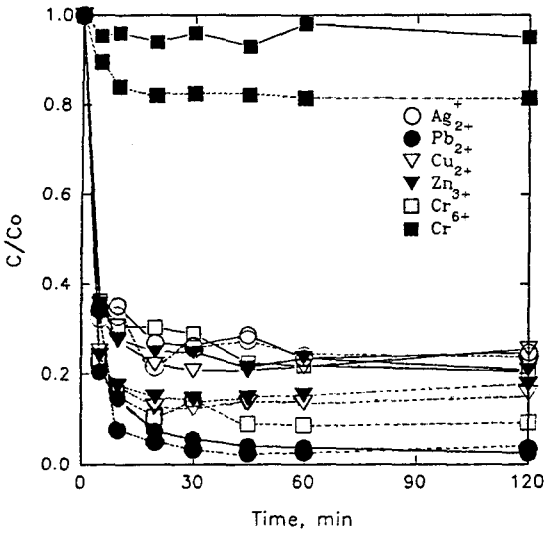


Fig. 9. Comparison of C/Co in the individual (solid line) and the mixed (dotted line) ion solutions for starch residue.

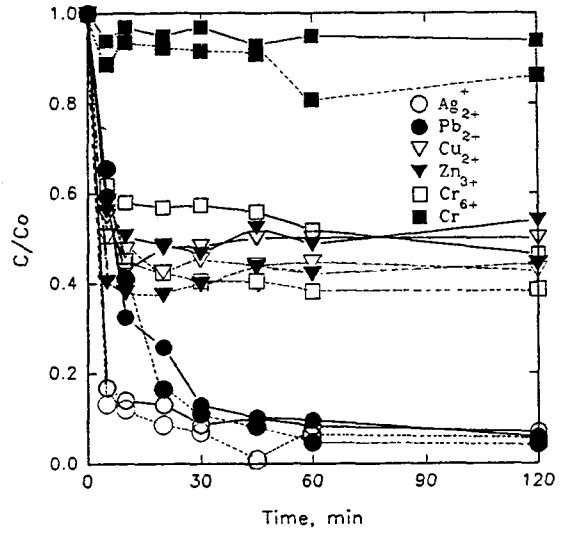


Fig. 11. Comparison of C/Co in the individual (solid line) and the mixed (dotted line) ion solutions for green tea residue.

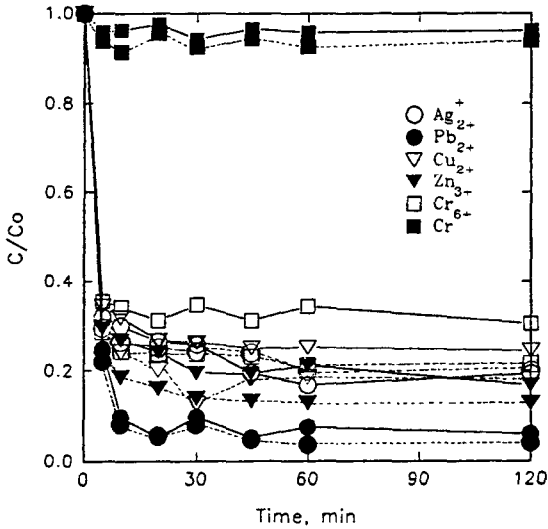


Fig. 10. Comparison of C/Co in the individual (solid line) and the mixed (dotted line) ion solutions for tangerine skin.

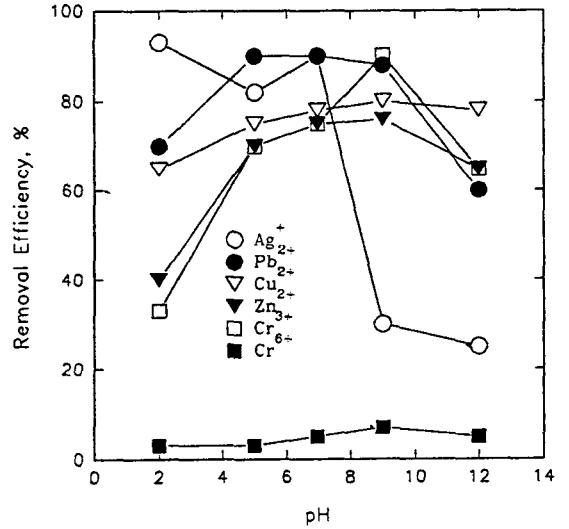


Fig. 12. The effect of pH on the removal efficiency in the mixed ion solutions for starch residue.

3.4. 혼합용액중의 중금속이온의 pH 변화에 따른 제거율

중금속이온이 혼합된 용액중에서 생물질재료의 pH 변화에 따른 중금속이온의 제거율을 Fig.12-14에 나타내었다.

Ag⁺, Pb²⁺는 단독으로 존재시와 거의 유사한 형태의 제거율을 보이고 Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺ 및 Cr⁶⁺는 pH 5, 7에서 제거율이 5-10%정도 감소되었으나 그 외의 pH에서는 거의 변화가 없이 Fig.6-8과 유사한 형태를 나타냄을 알 수 있었다.

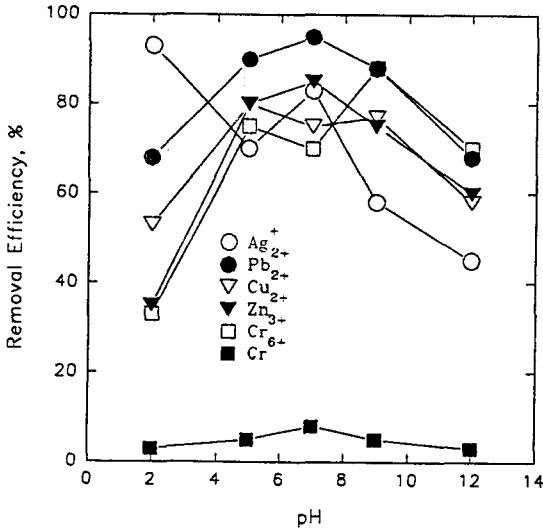


Fig. 13. The effect of pH on the removal efficiency in the mixed ion solutions for tangerine skin.

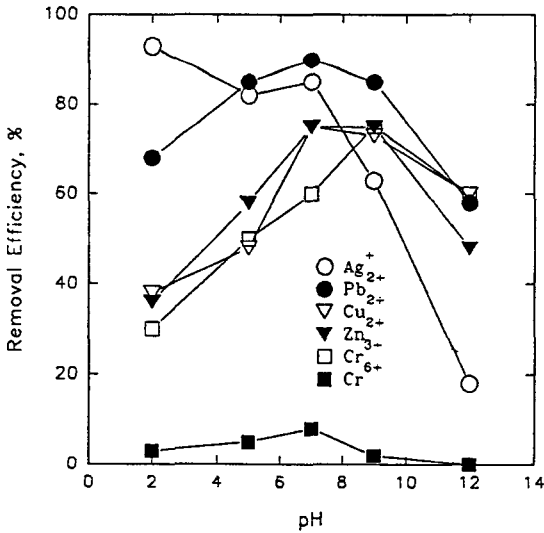


Fig. 14. The effect of pH on the removal efficiency in the mixed ion solutions for green tea residue.

3.5. 흡착등온식

본 실험에서 사용한 생물질재료에 대해 평형흡착실험을 행한 결과를 Freundlich 및 Langmuir 흡착등온식에 따라 최소자승법으로 구한 상수값들을 Table 1에 나타내었으며, 그 중에서 Cu^{2+} 이온

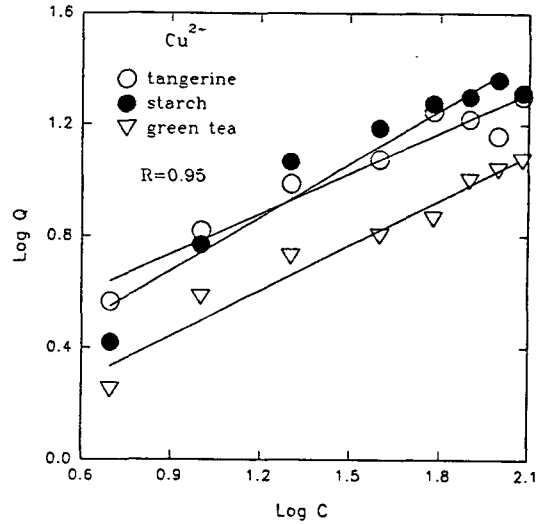


Fig. 15. Freundlich isotherm of Cu^{2+} for various biomaterials.

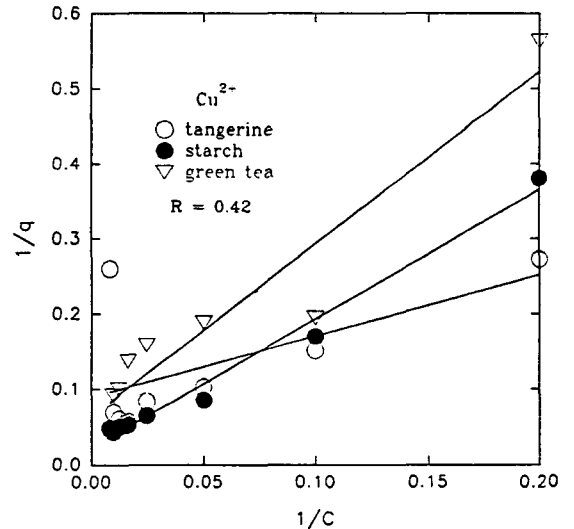


Fig. 16. Langmuir isotherm of Cu^{2+} for various biomaterials.

에 대한 결과를 Fig.15-16에 도시하였다. 그림에서 보여지는 바와같이 Freundlich 흡착등온식이 Langmuir 흡착등온식보다 더 좋은 직선관계가 얻어지므로 감귤피, 전분박 및 녹차에의 흡착은 Langmuir 등온식보다 Freundlich 등온식이 잘 만족하는 것으로 생각되었다.

일반적으로 Freundlich 흡착식에 있어서 $1/n$ 의 값이 0.1-0.5 범위에서는 흡착이 잘 일어나고 2 이상이면 흡착이 어렵다(北川, 1978)고 알려져 있

Table 1. Freundlich and Langmuir constants obtained from experiments.

Metal ions	Materials	Freundlich		Langmuir	
		1/n	K	a	b
Ag ⁺	Starch	0.323	2.018	9.754	0.071
	Tangerine	0.161	5.161	15.023	0.044
	Green Tea	0.179	5.708	7.089	0.192
Cu ²⁺	Starch	0.468	2.527	4.738	0.123
	Tangerine	0.210	4.904	11.232	0.109
	Green Tea	0.598	2.098	5.423	0.063
Cr ³⁺	Starch	0.259	4.463	16.612	0.069
	Tangerine	0.242	4.321	14.910	0.071
	Green Tea	0.285	2.712	9.767	0.079

므로 Table 1에서 보여지는 바와같이 1/n의 값들이 0.1-0.5 범위안에 속함으로 전분박, 감귤피 및 녹차는 중금속 흡착제로 충분히 사용될 수 있는 것으로 사료되었다. 그러나 이를 중금속 흡착제로서의 사용에 있어서는 경제적 관점에서의 고찰이 요구된다고 판단된다.

4. 결 론

제주에서 매년 농업부산물로 다량 폐기되고 있는 전분박, 감귤피 및 녹차 등 생물질재료를 시료로 사용하여 여러가지 중금속 이온에 대한 흡착능을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 시료에 의한 중금속이온 제거율은 대체적으로 80-90% 이상으로써 활성탄과 거의 비슷한 우수한 제거율을 보였다.

2) 포르말린처리 경우 녹차는 Zn²⁺, Pb²⁺ 및 Cu²⁺ 이온의 흡착능이 다소 향상되었으나 다른 시료들은 제거율 향상에 거의 효과가 없었다.

3) pH조건은 5-7에서 대부분 높은 제거율을 나타내었으며, 중금속 이온이 혼합된 용액의 경우는 Ag⁺, Pb²⁺는 단독으로 존재시와 거의 유사한 제거율을 나타내었으나, Cu²⁺, Zn²⁺ 및 Cr³⁺은 제거율이 10%정도 감소하였다.

4) 중금속 이온이 혼합된 용액에서 pH 변화시 Ag⁺ 및 Pb²⁺는 단독으로 존재시와 거의 유사한 형

태의 제거율을 보였으나 다른 이온들은 제거율이 다소 감소하였다.

5) 전분박, 감귤피 및 녹차는 Freundlich 흡착등온식을 따르는 것으로 보이며, 1/n의 값이 0.1-0.5범위에 있어 양호한 중금속 흡착제로 생각되었다.

참고문헌

- Breck, D.W., 1974, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York.
- Kimura, M., H. Yamashita and J. Komata, 1986, Use of green tea as an adsorbent of several metal ions in water, Bunseki Kagaku, 35, 400-405.
- Kimura, M. and Y. Nagai, 1987, Mercury(II) ion adsorption on surface of green tea particles; Collection and removal of micro amounts of mercury(II) ion in water by using the tea adsorbent, *ibid.*, 36, 666-671.
- Kimura, M., J. Komada and E. Kawabata, 1988, Adsorption properties of gold(III), molybdenum(VI) and vanadium(V) on surface of green tea particles in aqueous solutions, *ibid.*, 37, 225-229.
- Kumar, P. and S.S. Dara, 1981, Binding Heavy Metal Ions with Polymerized Onion, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 19, 397-402.
- Larsen, V. J. and H. H. Schierup, 1981, The use of straw for removal of heavy metals from waste water, J. Environ. Qual., 10, 188-193.
- Miyamoto, T. M. Sugitani, H. Ito, T. Kondo, and H. Inagaki, 1978, Interaction of wool keratine and its derivatives with heavy metal ions. I. Preparation and properties of crosslinked keratein gels, J. Soc. Fiber Sci. Tech., Japan, 34, T16 - T23.

- Miyamoto, T., H. Ito, M. Sugitani and H. Inagaki, 1978, Sorption mechanism of mercuric ions by keratine gels of thiol-type, *ibid.*, 34, T405-T411.
- Miyamoto, T., M. Sugitani, H. Ito, F. Taki and H. Inagaki, 1978, Sorption behavior of heavy metal ions on S-substituted keratine-gels, *ibid.*, 34, T447-T454.
- Murakami, Y. *et al.*, 1981, New Developments in Zeolite Science and Technology, Proceedings of 7th International Zeolite Conference, Tokyo, August 17-22.
- Randall, J. M., R. L. Bermann, V. Garrett and A. C. Waiss, Jr., 1974, Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions, *Forest Proc. J.*, 24, 80-84.
- Randall, J.M., F.W. Reuter and A. C. Waiss, Jr., 1975, Removal of Cupric Ion from Solution by Contact with Peanut Skins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1563-1571.
- Randall, J. M., E. Hautala and G. McDonald, 1978, Binding of Heavy Metal Ions by Formaldehyde-Polymerized Peanut Skins, *ibid.*, 22, 379-387.
- Rho, Y. J., J. H. Suh and B. H. Ji, 1984, Study of heavy metal adsorption by dithiocarbamate chitosan, *Pusan Bull. Pharm. Sci.*, 18, 47-58.
- Schreeder, E.D., 1977, *Water and Wastewater Treatment*, McGraw-Hill, New York.
- Weber, W.J., Jr. and J.C. Morris, 1963, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. of San. Eng. Div., ASCE* 89, SA2, 31-40.
- Yun, I., 1983, Adsorption of heavy metal ions on dithiocarbamate wool, Ph.D. Dissertation, Pusan Nat'l Univ..
- 北川陸夫, 1978, 活性炭處理 技術と 管理, 日本工業新聞社, p.51.