

한국환경농학회지 제16권 제2호(1997)
Korean Journal of Environmental Agriculture
Vol. 16, No. 2, pp. 115~118

수피에 의한 중금속 흡착시 경금속의 영향과 중금속간의 흡착 경쟁

백기현 · 김동호 · 최돈하¹⁾

고려대학교 자연자원대학 · ¹⁾임업연구원

Effect of Light Metal Ions and Competition among Heavy Metal Ions during the Adsorption of Heavy Metal Ions by Bark

Ki-Hyon Paik, Dong-Ho Kim, Don-Ha Choi²⁾ (College of Natural Resources, Korea University, Seoul, 136-701, Korea ; ²⁾Forestry Research Institute, Seoul, 136-701, Korea)

Abstract : When the light metals such as Ca^{++} and Mg^{++} were added to heavy metal solution, the adsorption of heavy metals was increased by 20 to 30% more, but there were no differences between species. Pb^{++} was the most adsorbed metal(99.5%), and the adsorption ratio of Cd^{++} was significantly improved. In addition, when the light metal concentration was increased to 100ppm, the adsorption ratios of all four heavy metals were reached to 92 to 99%, while coniferous barks showed only 85 to 92%.

On the mixture of four heavy metals, the adsorbed amount of each metal was significantly reduced, compared with that of one heavy metal, while Zn^{++} showed the adsorption improvement to 95%.

On the column experiment, Pb^{++} was almost completely adsorbed in the upper part of column, and the adsorbed amount of Cu^{++} was gradually decreased depending on column depth. However, Cd^{++} and Zn^{++} were not influenced by column height, and constantly adsorbed on various column height. Based on the above results, each heavy metal had different adsorption mechanism.

서 론

수피에 의한 중금속 흡착능은 이미 여러 논문에서 언급된 바와 같이 수종, 수피 입자의 크기, 전처리 방법, 중금속 용액의 pH와 흡착시간, 수피량 및 유속 등에 의하여 영향을 받는다¹⁻⁸⁾. 한편 이러한 여러 인자들 이외에도 페·하수의 구성 특성에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 그 대표적인 것이 중금속 간의 경쟁과 경금속에 대한 영향이다^{9,10)}. 페·하수중에는 한 종류의 중금속만이 단독으로 존재하는 것이 아니라 여러 중금속이 혼합되어 있는 경우가 대부분이며, 또한 지하수에 존재하는 경금속도 중금속 흡착에 영향을 줄 수 있기 때문이다.

현재의 보고로는 수피가 중금속을 제거하는 인자들에 국한하였고, 경금속의 영향, 이온간의 경쟁 등의 다각적이고 깊이 있는 연구 결과는 아직 부족한 실정이다. Young 등¹⁰⁾과 Randall 등²⁾이 처음으로 중금속의 종류와 중금속간의 경쟁이 수피의 중금속흡착에 큰 영향을 미친다고 발표하였다. 이들 결과에 따르면 Pb와 Hg는 단독 흡착시에 흡착율이 높고, Zn과 Cd는 흡착율이 낮다. 그러나 혼합 중금속 흡착시에는 그 반대의 현상이 나타난다. 또한 중금속 종류에 따라 흡착이 초기에 일어나는 것도 있고, 반응시간 동안 중금속 흡착이 균일하게 유지되는 것도 있다. 이와 같이 중금속 흡착에

미치는 경금속간의 흡착 경쟁은 다양하며 일정한 경향으로 설명되기는 어려운 실정이다.

그러므로 본 연구는 중금속 흡착시에 경금속의 영향과 중금속 간의 흡착 경쟁에 관한 보다 정확한 정보를 얻기 위하여 시도되었다.

재료 및 방법

공시 재료

본 연구에 사용된 시료는 소나무(*Pinus densiflora* Sieb.et ZUCC), 리기다소나무(*Pinus rigida* MILL), 상수리나무(*Quercus acutissima* CARRUTH), 및 아까시나무(*Robinia pseudo-acacia* LINN)의 수피로서 각 임목은 별채하여 채취하였다.

채취된 수피를 약 50°C 48hr. 동안 건조시킨 후 마쇄기에서 분쇄하였다. 분쇄된 수피를 40~60 mesh 체로 걸러서 비닐봉투(φ0.5mm)에 넣어 밀봉 보관하였다. 사용시 마다 수분 함량을 측정 계산하였다.

실험방법

수피 전처리

$H_2SO_4 + HCHO$ 전 처리 : 수피(2part)를 39% $HCHO(5$

part)와 0.2N H₂SO₄(20part)로 50°C에서 2hr. 반응시켰다. 반응후 수피를 물과 증류수로 pH 4~5가 될 때까지 세척하고 50°C에서 24hr. 동안 건조시켰다.

HNO₃+HCHO전처리 : 3% HNO₃ 750ml 35% HCHO 1.25ml를 가하고 100°C수조에서 잘 혼합하였다. 그 다음 수피를 50g넣고 15분간 반응하였다. 반응 후 pH 5까지 세척하고 50°C에서 건조시켰다.

흡착능 조사 이온

Cu, Zn, Cd 및 Pb이온의 흡착이 실험되었으며, 이들 이온은 Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ 및 Pb(NO₃)₂로 조제되었다. 이들 시약으로 1000ppm용액을 제조하고 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 경금속으로는 Ca(OH)₂와 Mg(OH)₂로부터 Ca와 Mg 이온이 사용되었다. 이들 농도는 Ca 25ppm(lime stone에서의 농도) 및 Mg 15ppm을 사용하였다.

중금속 흡착방법

평형 시험(Equilibrium test=one hour batch test) : 전처리된 수피 1.0g을 300ml 삼각플라스크에 넣고 100ppm 중금속 이온 100ml를 가한 후, 30°C에서 1hr.동안 진탕 후 여과지(No. 2)에 걸러 여과액을 받아 중금속을 정량하였다. 혼합 중금속 용액은 각 중금속 100ppm 용액을 혼합하여 100ml로 조정한 후 처리하였다. 경금속은 이 혼합 용액에 별도로 첨가되었다.

칼럼 시험(column test) : 유속의 영향과 칼럼 크기에 따른 영향을 조사하기 위하여 칼럼 시험을 행하였다. 전 처리 수피 15g을 칼럼 직경 2.5cm에 넣고 3l의 중금속 용액을 5ml/min 통과시켜서 칼럼을 빠져나오는 여과 액을 받아 중금속을 정량 하였다. 또 수피에 흡착된 중금속을 칼럼 높이에 따라 달리하여 정량 분석하였다. 칼럼의 높이는 수피의 종류에 따라 15내지 31cm 정도 였다.

중금속 정량 방법

여과지(No. 2)에 걸러 여과액을 측정기인 Atomic Trace Analy(Chemtronics 사)를 이용 분석하였다.

결과 및 고찰

중금속 흡착에 미치는 경금속의 영향

중금속 용액중에 경금속 이온이 존재하면 중금속 흡착이 억제된다는 결과와 이와 정반대 되는 결과도 또한 발표되고 있다. Fig. 1은 중금속 흡착에 미치는 경금속 영향을 나타내고 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 (질산+포르마린 처리 수피), 중금속 용액에 Ca와 Mg 이온과 같은 경금속이 존재하면 중금속 흡착율이 현저히 증가된다. 즉 Cu와 Cd 이온은 20% 더 흡착되었으며 Zn 이온은 약 10% 더 흡착되었다. 특히 Pb 이온은 99% 이상까지 흡착되며 수종간에 중금속 흡착에는 성능 차이가 없다.

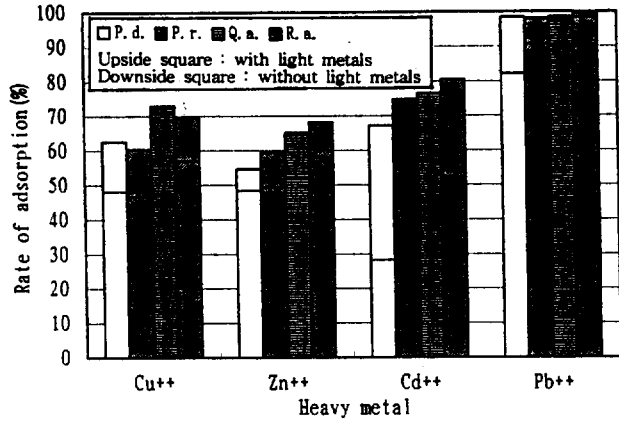


Fig. 1. The effect of metals on heavy metal adsorption. (P.d : *Pinus densiflora*. P.r. : *Pinus rigida*, Q.a. : *Quercus acutissima* R.a. : *Robinia pseudo-acacia*)

Young 등¹⁰⁾의 결과에 따르면 중금속을 땅콩껍질에 흡착시킬 경우 Ca나 Mg이온이 존재하면 중금속 흡착이 현저하게 저장을 받으며 특히 Zn, Cd, Cu, Pb 순으로 흡착억제 현상이 크게 나타난다. 그러나 물푸레나무나 단풍나무 수피를 사용할 경우는 Pb이온은 Ca이온에 관계 없이 동일한 흡착량을 나타낸다. 또한 Cu이온은 Ca이온 첨가로 흡착율이 상승되고 Zn과 Cd이온은 흡착율이 현저히 하락한다고 한다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 경금속 존재는 중금속의 종류와 흡착 담체의 종류에 따라 서로 다른 흡착결과를 도출한다고 볼 수 있다. 그러나 이러한 이유는 아직 명확하지 않다.

Table 1은 수피(황산+포르마린 전처리)에 Ca이온 농도를 100ppm까지 증가시키면서 중금속의 흡착능을 비교한 결과이다.

Table 1. Heavy metal adsorption depending on calcium concentration (pretreatment H₂O₂ and HCHO).

Calcium Concentration	Species	Geavy metals(ppm)			
		Cu	Zn	Cd	Pb
25ppm	<i>Pinus densiflora</i>	54.9	55.1	56.6	94.4
	<i>Pinus rigida</i>	55.6	53.3	61.5	96.9
	<i>Quercus acutissima</i>	69.0	63.1	62.6	96.5
	<i>Robinia pseudo accacia</i>	69.4	66.5	76.8	98.5
50ppm	<i>Pinus densiflora</i>	68.9	63.5	70.7	98.6
	<i>Pinus rigida</i>	67.0	61.1	79.2	99.2
	<i>Quercus acutissima</i>	82.4	74.6	74.0	98.7
	<i>Robinia pseudo accacia</i>	84.2	77.7	88.4	99.1
100ppm	<i>Pinus densiflora</i>	86.7	84.9	92.4	99.2
	<i>Pinus rigida</i>	85.8	82.3	93.9	99.4
	<i>Quercus acutissima</i>	97.2	93.8	92.1	98.6
	<i>Robinia pseudo accacia</i>	97.9	99.5	93.3	98.9

Ca 이온농도가 증가함에 따라 중금속의 흡착능은 현저히 증가된다. 특히 Cd이온의 흡착능 향상이 돋보이며 침엽수 수피보다는 활엽수 수피에서 그 효과가 크다. 활엽수 수피의 경우 Ca 100ppm에서 Cu, Zn, 및 Cd이온은 94%이상 흡착

되었으며 Pb이온은 98% 이상 흡착되는 양호한 결과를 나타내고 있다. Ca이온 증가에 따라 중금속흡착능이 증가되는 이유는 아직 분명하게 구명되지는 않았으나 일부 중금속과 Ca이온과 작용시 응집현상이 일어나는 경우가 있는데 이 경우 입자 크기가 커지므로 수피에 물리적으로 직접 흡착되거나 또는 여과지에 통과되지 않고 걸리는 경우가 있어 여과액 중의 중금속 농도가 낮아진다고 사료된다.

수피의 중금속 혼합이온의 흡착

평형시험에 의한 수피의 중금속 혼합이온 흡착

Cu, Zn, Pb, 및 Cd 이온을 혼합하여 평형시험한 중금속 혼합이온 흡착효과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2와 Fig. 1을 비교하면 중금속을 혼합 사용하면 Cu와 Cd이온의 흡착이 급격히 감소되며 Pb이온도 약간 감소된다. 그러나 Zn이온의 흡착량은 단독 흡착시에 비하여(Fig. 1. 참조) 현저히 개선된다. 수종간에 흡착을 차이가 거의 없으며 각개 중금속의 특성에 따라 흡착이 결정된다.

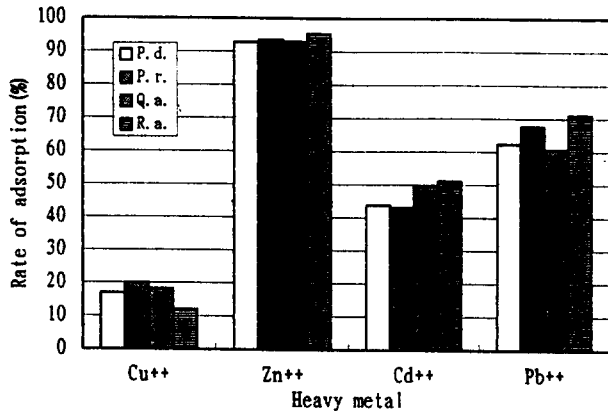


Fig. 2. Adsorption of each metal in the mixture of four heavy metals.

두 종류의 중금속을 혼합한 경우에 어떤 이온이 잘 흡착되면 나머지 한 종류의 이온은 흡착이 저조해지는 것이 일반적 경향이다. 또한 Pb 이온과 Cu이온이 혼합된 경우에는 Cu이온의 흡착은 양호하나, Cd이온은 흡착이 저조하다는 보고가 있다⁹. 본 실험에서도 Pb이온의 흡착은 4종류의 중금속 혼합시 또한 단독시 큰 차이가 없으나, Cu이온과 특히 Cd이온의 흡착이 현저히 둔화되었다. 그러나 Zn이온 만이 흡착이 개선된 이유를 본 실험에서 해명하지 못하였으며 앞으로 이에 대한 연구가 계속되어야 한다고 본다.

중금속 혼합이온에 경금속을 넣고 흡착을 비교한 결과는 Fig. 3과 같이 경금속으로 Ca(25ppm) 이온과 Mg(15ppm) 이온을 넣어주어도 중금속 혼합이온 흡착에는 큰 영향이 없다(Fig. 2 참조). 단지 Cu나 Cd이온의 흡착이 약 10% 증가된다. 수종간에 차이가 없으며 Pb와 Zn이온만이 우수한 흡착을 나타내고 있다. 또한 경금속이 첨가 안된 상태에서 중금속 이온 간에 일어나는 흡착 경쟁 과정과 특성이 경금속 첨가시에도 동일하게 나타난다. 그러므로 경금속 첨가의 의

미가 없다고 사료된다.

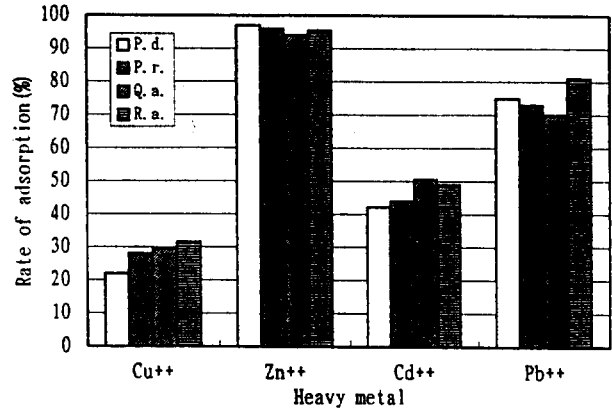


Fig. 3. The effect of light metals on heavy metal adsorption in the mixture of four heavy metals.

칼럼시험에 의한 수피의 중금속 혼합이온 흡착

칼럼에 전처리된 수피를 넣고 중금속 혼합용액을 넣어 중금속을 흡착시킨 후, 수피를 칼럼 높이에 따라 분리, 회수하여 0.1N HCl로 중금속을 탈리시켜 그 농도를 정량한 결과는 Fig. 4와 같다. Pb이온은 칼럼 상층부에서 흡착이 급격하게 일어나며 Cu이온을 상층에서 하층으로 내려 갈수록 점차적으로 흡착이 감소되고 있다. 또한 본 연구실의 미발표 결과에 따르면 Zn이온과 Cd이온은 칼럼전체를 통해 일정한 수준으로 저조하지만 균일하게 흡착이 일어난다. 이와 비슷한 결과는 다른 연구에서도 드러나고 있다¹⁴.

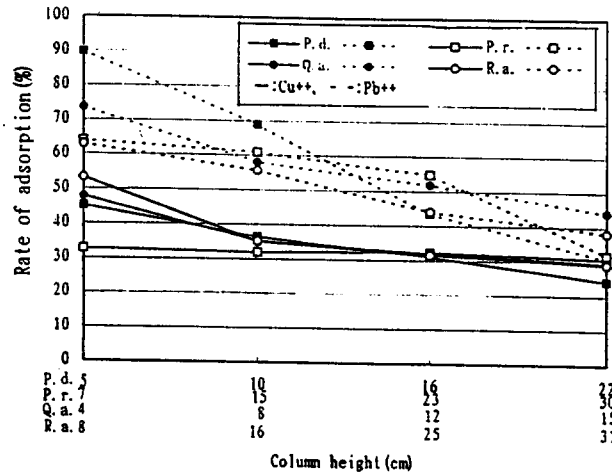


Fig. 4. Heavy metal adsorption depending on column height in the mixture of four heavy metals.

Pb이온이 칼럼상부에서 급격하게 흡착된 이유는 Randall 등²⁰이 설명한 바와 같이 Pb나 Hg이온의 흡착이온이 물리적 흡착인 것에 기인한다. 즉 이온입자 자체가 수피와 접촉하자마자 표면에 흡착되는 것으로 보인다. Cu이온은 이온교환방법에 의해 흡착되고 Cd와 Zn이온은 흡착방법은 동일하나 어떤 메커니즘에 의한지는 불분명하다. 본 실험서 Zn과 Cd이온은 상당량 흡착되었으나 0.1N HCl로 탈착시킬 경우

탈착이 거의 일어나지 않았다. 이러한 현상은 Zn와 Cd이온의 경우 Pb와 Cu이온의 흡착방법과 다르다는 것을 의미한다. Zn 과 Cd 이온은 수피에 함유된 체놀성 성분과 화학적으로 결합되어 0.1N HCl 용액에 탈리되지 않는 것으로 추측된다.

한편 수종에 따른 중금속 흡착 차이는 큰 차이가 없다. 단지 소나무와 상수리나무 수피가 다른 수종보다 흡착률이 조금 높다. 즉 중금속 흡착은 수종보다도 중금속이온 자체의 흡착력과 이온 상호간의 경쟁력에 의해 좌우된다고 사료된다.

결 론

중금속 흡착에 미치는 경금속의 영향과 중금속간의 흡착 경쟁을 실험한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 중금속 용액에 경금속인 Ca와 Mg이온을 넣으면 중금속 흡착능력이 20~30% 더 증가된다. 수종간에 차이가 없으며 Pb이온이 가장 잘 흡착 되고(99.5%), Cd 이온도 흡착이 상당히 개선되다. 경금속 농도를 100ppm 까지 증가시키면 중금속 흡착량도 증가되어 Pb는 99% 이상, Cu, Zn, 및 Cd이온도 활엽수 수피에서 92~99%까지 흡착된다. 그러나 침엽수 수피에서는 85~92% 정도 흡착된다. 수종 별로는 아까시나무 수피에서 흡착량이 가장 높고 특히 Cd이온 흡착시 현저히 증가된다.
2. 중금속 혼합 흡착시 Cu, Zn, Cd 및 Pb이온은 단독 흡착시 보다 흡착량이 낮아지나, Zn 이온은 현저히 증가되어 95% 수준까지 흡착된다. 즉 혼합 경쟁에서 Zn이온이 가장 우수하다. 수종간에 흡착율에 차이가 없으며 각개 중금속의 특성에 따라 흡착량이 결정된다. 한편 황산과 포르마린으로 전처리한 수피에서 Pb이온 흡착량이 현저히 저하되었다.
3. 중금속혼합 용액에 경금속 Ca+Mg 이온(15~25ppm)을 첨가하면 중금속 혼합용액 단독처리시 보다 Cu, Cd, Zn, Pb이온 모두 흡착율이 5~10%개선되지만 큰 의미 없다. 수종간에도 역시 차이가 없다.
4. 혼합이온을 칼럼에서 실험한 결과 Pb이온은 칼럼 상부에서 거의 전부 흡착되며 Cu 이온은 칼럼 깊이에 따라 점진적으로 흡착이 감소되며 Cd, Zn이온은 높이에

관계없이 일정하게 흡착된다. 이들 이온은 흡착메카니즘이 다르며 각 이온 특성에 따라 흡착량도 결정된다.

참고문헌

1. Randall J.M., Bermann R.L., and Weiss Jr. A.C. 1974; Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions for. *Prod. J.*, 24(9), 80~84.
2. Randall J.M., Hautala E., and Mcdonald G. 1978; Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 379~387.
3. Kim, K.J. and Paik, K.H. 1986; The effect of bark on heavy metal absorption. *Korean Jour. Environ. Agri.*, 5(1), 55~60.
4. Kumar P., and Dara S.S. 1981; Binding heavy metal ions with polymerised onion skin. *J. Polym. Sci.*, 19, 397~402.
5. Aoyama M., Honma S. and Kasai A. 1991; Uranium uptake by conifer leaves. *Holzforchung.*, 45(1), 75~77.
6. Saito N. and Aoyama M. 1991; Adsorption of heavy metal ions by phosphorylated woods. *J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst.*, 5(6), 15~18.
7. Seki K., Saito N., Yoshida K. and Aoyama M. 1992; Adsorption of heavy metal ions by coniferous barks. *J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst.*, 6(5), 10~15.
8. Paik K.H. and Kim K.J. 1986; Effect of bark on the adsorption of heavy metal ions (2) -Effect of Pinus and Quercus mongolica barks on the adsorption of Cu and Cd ions-. *Wood Sci. & Tech.*, 14(4), 1~7.
9. Sabadell J.E., and Krack R.J. 1975; Adsorption of heavy metals from wastewater and sludge on forest residuals and forest produce wastes. *Proc. 2nd National Conf. on Complete Water Reuse, Chicago, May 4~8, 234~240.*
10. Young R.N., Mcdonald G., and Randall J.M. 1975; Effect of light metal ion on the sorption of heavy metal ions on natural polymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 1027~1035.