

## 활성화 수피를 이용한 중금속 흡착제 개발

박창진\* · 양재의<sup>1)</sup> · 유경열<sup>1)</sup> · 장용선 · 김원일

농업과학기술원 환경생태과, <sup>1)</sup>강원대학교 생물환경학부

(2004년 11월 10일 접수, 2004년 12월 7일 수리)

### Development of Adsorbent for Heavy Metals by Activation of the Bark

Chang-Jin Park\*, Jae-E. Yang<sup>1)</sup>, Kyeong-Ryeol Ryu<sup>1)</sup>, Yong-Seon Zhang and Won-Il Kim Environment and Ecology Division, National Institute of Agricultural Science and Technology, Suwon 441-707, Korea, <sup>1)</sup>Division of Biological Environment, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea)

**ABSTRACT** : The objective of this research was to develop the adsorbent for heavy metals by activating the bark sample. Barks from pine tree with diameters of 2~4 mm were activated in the muffle furnace under a high relative humidity condition at temperatures of 600~900°C. The removal efficiency of the activated bark (ACTBARK) for Cu and Cd was temperature dependent showing the order of 900°C > 800°C > 700°C > 600°C. The critical temperature was considered to be 900°C to become an efficient adsorbent for Cu and Cd. The bark samples activated at temperatures lower than 700°C showed a less removal efficiency than the crude bark. The ACTBARK activated at 900°C removed more Cu and Cd from solution than the commercial activated carbon and charcoal. The ACTBARK (activated at 900°C) adsorbed all of the Cu and Cd in solution with concentrations less than 150 mg/L. The selectivity of the ACTBARK was in the order of Cu > Zn > Ni > Pb > Fe > Cd > Mn.

**Key words**: activated bark, removal efficiency, temperature, selectivity.

## 서 론

미국의 Battelle연구소에서는 환경공해 지수(Environmental stress index)라는 것을 작성하였는데, 중금속은 현재지수에서 잔류농약 다음으로 높은 위험도를 나타냈고, 미래지수에서는 중금속이 가장 높은 위험도를 나타냈다<sup>1)</sup>. 이런 위험도를 가진 중금속을 제거하기 위해 현재 사용되는 흡착제 보다 경제적이고 효율적인 흡착제에 관한 연구가 최근 많이 보고되고 있다. 그 예로 조류를 이용한 생흡착<sup>2,3)</sup>, 미생물을 이용한 중금속 제거 방법<sup>4)</sup>, 수피<sup>5-7)</sup>나 peat<sup>1)</sup>, 광물<sup>8-10)</sup>, 기타 폐자재<sup>11,12)</sup> 등을 이용한 중금속의 제거 등을 들 수 있다.

이중 농림부산물인 수피는 목재체적의 약 10~20%를 차지하기 때문에 이를 재활용할 수 있다면 그 경제적 가치는 매우 크다고 할 수 있다. 수피의 중금속 흡착에 대한 연구 중 대부분은 생수피를 사용하여 실험을 수행하였다. 생수피 자체는 다른 중금속 흡착제와 비교할 때 그 효율이 수피 단위 g 당 중금속 약 10~20 mg 정도를 흡착하는 것으로 보고되고

있다<sup>5,7)</sup>. 이러한 흡착 용량은 다른 흡착제와 비교하여 낮은 편이기 때문에, 수피의 중금속에 대한 흡착 효율을 높이기 위해서는 물리적 화학적 처리를 통한 개량이 요구되고 있다.

현재 보고되고 있는 흡착 효율 개선 방법으로는 입단화<sup>13-15)</sup>, 산처리<sup>5,8)</sup>, 활성화(activation)<sup>8,11)</sup>, 교차결합(cross-link)<sup>16)</sup> 등이 사용되고 있다. 이중 활성화는 흡착제의 표면에 산이나 열을 가하여 작용기를 생성시켜 흡착 용량을 증가시키는 방법이다.

본 연구에서는 수피의 중금속 흡착 능력을 향상시키기 위하여 수피를 활성화시켰으며, 수피의 활성화 온도가 흡착에 미치는 영향과 유사제품과의 흡착 능력 비교, 중금속의 농도에 따른 흡착율의 변화, 중금속에 대한 흡착 선택성 등에 관한 실험을 수행하여 활성화 수피의 중금속에 대한 흡착 특성을 규명한 후 폐수 중 중금속 제거제로의 활용 가능성을 탐색하였다.

## 재료 및 방법

### 공시 재료

공시 재료로는 소나무 chip을 생산할 때 다량으로 발생되는 적송의 수피를 풍건시켜 사용하였다. 공시 중금속으로는 카드뮴(Cd)과 구리(Cu)를 선정하였으며, 이들 중금속은 각각 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 700, 1000 mg/L 수준으로 조제하여 사용하였다.

\*연락처:

Tel: +82-31-290-0220 Fax: +82-31-290-0206

E-mail: 98cipark@daum.net

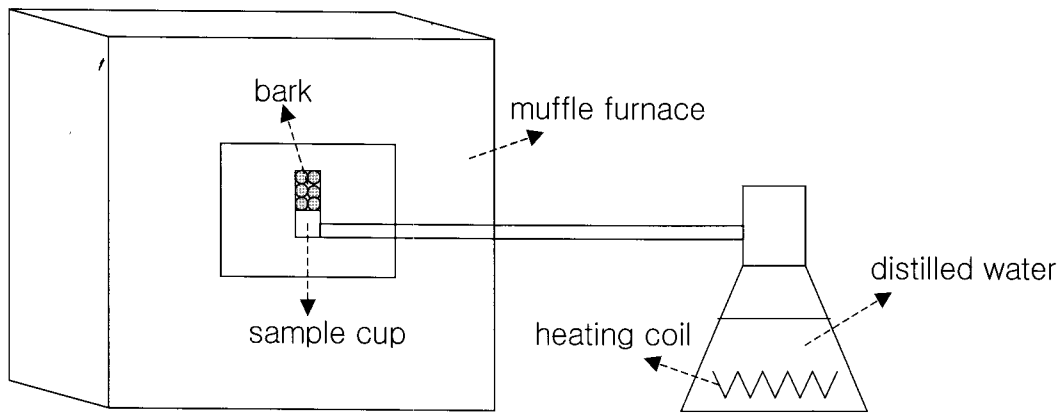


Fig. 1. Schematic diagram of equipment for activation of bark.

**수피의 활성화**

풍건시킨 수피를 2~4mm의 크기로 분쇄하여 Fig. 1에서와 같이 컵에 넣은 후 포화 증기 장치를 이용하여 포화시키면서 회화로에서 600, 700, 800, 900, 1000℃의 온도로 30분간 가열하였다. 가열이 끝난 후 포화 증기 장치로 5분간 열을 식힌 다음 컵에서 제조된 시료를 꺼내어 실험에 사용하였다.

**활성화 온도에 따른 흡착력 비교**

무처리 수피(생수피)와 600, 700, 800, 900℃의 온도로 활성화시킨 수피 각각 100 mg을 100 mg/L의 중금속(Cd, Cu)용액 20 mL와 25℃에서 3시간동안 반응시킨 후 0.2 μm membrane filter(φ=47 mm)로 여과하였다. 반응 전 용액과 여과한 용액 중의 중금속 농도는 원자흡수분광도계(AAS, Pye Unicam SP9, UK)를 사용하여 측정하였고, 반응 전 용액의 중금속 농도와 여액의 농도 차이를 흡착량으로 간주하였다.

**활성화 수피와 유사제품의 중금속 흡착 제거율 비교**

공시 재료로는 900℃에서 활성화시킨 수피를 사용하였고, 시판되는 상품으로는 활성탄과 찻숯을 사용하였다. 사용된 모든 재료는 2~4 mm의 크기로 분쇄하여 사용하였다

삼각 플라스크에 비교하고자하는 각각의 재료 100 mg 씩을 넣고, 100, 300, 500, 1000 mg/L의 중금속 용액 20 mL를 넣은 후 위의 실험과 같은 조건에서 실험하여 중금속 제거 효율을 비교하였다.

**중금속 농도와 반응 온도가 흡착 효율에 미치는 영향**

삼각 플라스크에 활성화 수피(900℃ 전처리 수피) 100 mg 씩을 넣고, 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 700, 1000 mg/L의 중금속 용액 20 mL를 넣은 후 각각 15, 25, 35℃에서 반응시켜 흡착 효율의 변화를 알아보았다. 기타 반응 조건은 위의 실험과 같이 하였다.

**중금속에 대한 흡착 선택성**

Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn 등의 다양한 중금속 이온들을

각각 0.1, 0.2, 0.5 mM의 농도로 혼합 조제하였다. 혼합 금속 용액 20 mL에 활성화 수피 100 mg을 넣고 위의 실험과 같은 조건에서 실험하였고, 각 금속 이온의 흡착 제거율을 계산하여 혼합 이온 용액에서의 흡착 선택성에 대하여 조사하였다.

**결과 및 고찰**

**활성화 온도에 따른 흡착력 비교**

Fig. 1은 100 mg/L 농도의 Cd과 Cu 용액에 대한 생수피와 다양한 온도에서 전처리한 활성화 수피의 중금속 흡착 제거량을 보여 주고 있다. 생수피와 600~900℃의 처리 온도에 따른 활성화 수피의 중금속 흡착 제거 효율은 큰 차이를 보이고 있는데, Cd과 Cu 모두 처리 온도가 증가함에 따라 흡착 능력도 증가하였다.

Cd의 경우 600℃와 700℃에서 전처리한 활성화 수피는 제거율이 15% 미만으로 제거율이 22.60%인 생수피보다도 흡착 능력이 더 작은 것으로 나타났다. 900℃에서 전처리한 활성화 수피는 제거율이 100%로 생수피나 다른 온도의 활성화 수피보다 높은 것으로 나타났다.

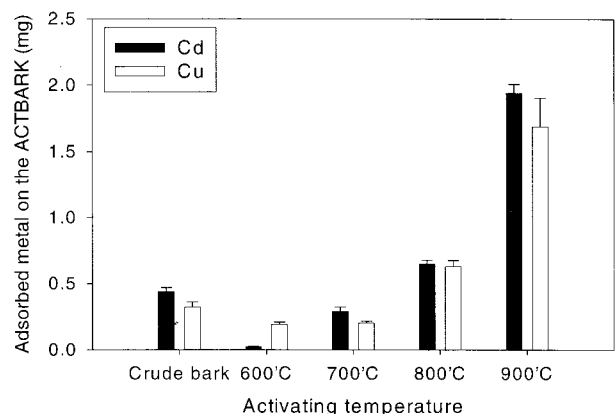


Fig. 2. Changes in mass of adsorbed Cd and Cu on the crude bark and activated bark at various temperatures.

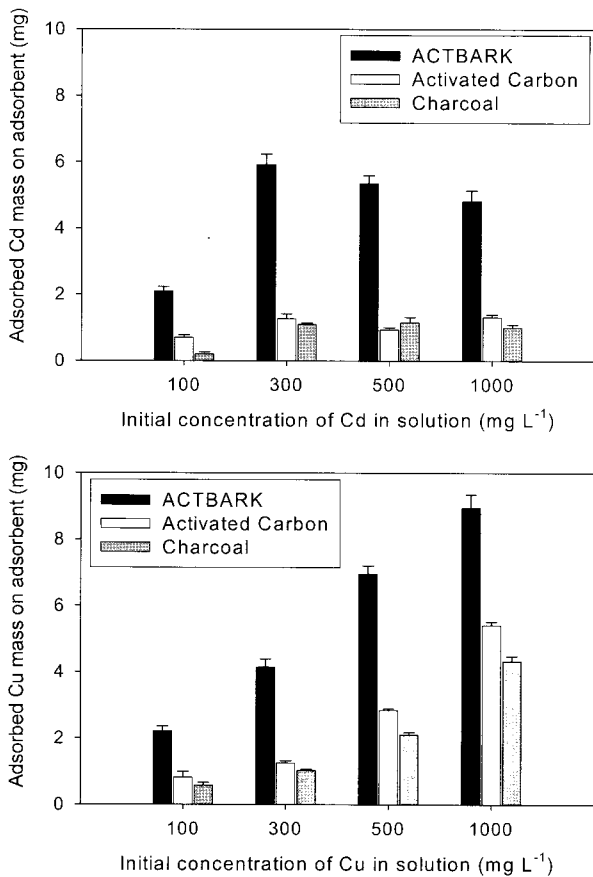


Fig. 3. Changes of adsorbed Cd and Cu mass on the ACTBARK, activated carbon and charcoal at various concentrations.

Cu의 경우도 Cd의 경우와 마찬가지로 600°C와 700°C에서 전처리한 활성화 수피는 생수피보다 흡착능력이 더 작았으며, 900°C에서 전처리한 활성화 수피는 100% 제거하는 것으로 나타났다.

이러한 차이를 보이는 것은 활성화 온도에 따른 작용기의 소멸 및 생성과 관계가 있는 것으로 추측된다. 생수피는 주로 탄닌화합물에 함유된 유기 리간드에 의해 중금속을 흡착하는데, 이러한 작용기들은 산으로 전처리를 함으로써 소멸되거나 변성 또는 다른 작용기의 생성으로 인해 변화할 수 있는 것으로 보고하였다<sup>7,17,18</sup>. 작용기의 소멸 및 변형과 생성은 열에 의해서도 발생하는 것으로 보고하였으며, 활성화시키는 온도에 의해서 생성되는 작용기의 종류와 양이 결정되는 것으로 설명하였다<sup>8,13</sup>. 본 시험의 결과 중 600~700°C의 온도에서 활성화시킨 수피는 불완전하게 활성화되어 생성되는 작용기보다 소멸되는 작용기가 많았기 때문에 생수피보다 중금속의 흡착 제거율이 낮았던 것으로 판단할 수 있었으며, 800°C에서 활성화시킨 수피는 생성되는 작용기가 증가하는 중간 단계인 것으로 설명할 수 있었다. 900°C에서 활성화시킨 수피의 경우 100 mg/L의 Cd과 Cu를 100% 모두 제거한 것으로 보아 최적 활성화 조건에 도달한 것으로 판단할 수 있었으나, 1000°C

이상의 온도에서는 수피가 열에 의해 재가 되는 것으로 확인되었다. 따라서 수피의 최적 활성화 온도는 800~900°C 사이인 것으로 판단되며, 본 연구에서는 900°C에서 활성화시킨 수피를 사용하여 실험을 실시하였다.

**활성화 수피와 시판되는 유사제품의 흡착력 비교**

시중에서 판매되는 활성탄(Activated carbon)과 참숯(Charcoal)의 Cd, Cu에 대한 흡착력을 활성화 수피(ACTBARK)와 비교한 결과는 Fig. 3과 같다. 활성화 수피의 경우는 Cd과 Cu 모두에 대해 활성탄이나 참숯보다 3~10배정도 더 큰 흡착 능력을 갖고 있는 것으로 나타났으며, 그 다음으로는 활성탄과 참숯의 순인 것으로 나타났다. Fig. 3에서 초기 농도가 증가함에 따라 활성화 수피나 활성탄, 참숯 모두에서 중금속의 흡착 제거량은 증가하였으나, 제거율(%)은 감소하는 것으로 나타났다. 제거율이 감소하는 이유로는 반응 용액 중에 있는 중금속의 양이 활성화 수피의 중금속 흡착 제거 능력보다 더 많기 때문에 흡착 제거되고 남은 중금속의 양이 증가하여 상대적으로 제거율이 낮아지는 것으로 설명할 수 있다<sup>18,19</sup>. 산처리를 통하여 전처리한 수피의 경우 같은 농도와 수피의 Cd과 Cu 용액에 대하여 각각 25~49%, 43~57%의 높은 제거 효율을 나타냈으나<sup>7</sup>, 수피와 중금속 용액의 반응비가 1:200~3:200으로 본 연구의 반응비인 1:200보다 높고 제거율도 낮은 것으로 나타나 산처리보다 열처리에 의한 활성화가 중금속 흡착에 더 유리한 것을 확인할 수 있었다.

**중금속 농도와 반응 온도가 흡착 효율에 미치는 영향**

Table 1과 2는 반응 온도와 반응 농도에 따른 활성화 수피의 Cd과 Cu 제거 효율 및 양을 나타낸 것이다. 반응 온도에 따른 Cd의 흡착 제거율은 25°C에서 가장 높았다. 그 다음은 Cd 농도 700 mg/L까지 15°C, 35°C의 순이었으나 1,000°C에서는 35°C가 15°C보다 흡착 제거율이 높았다. 농도에 따른 Cd의 흡착 제거율은 150 mg/L까지는 반응 온도에 관계없이 거의 100% 제거하는 것으로 나타났으며, 농도가 증가함에 따라 흡착 제거율은 감소하는 것으로 나타났다(Table 1). 이는 용액 중의 Cd이 활성화 수피의 흡착 능력을 초과할 정도로 존재하기 때문으로 판단된다<sup>18,19</sup>.

Cu 역시 Cd과 비슷한 형태의 흡착 제거율을 보였고 25°C와 35°C의 반응 온도에서는 비슷한 흡착 제거율을 보여 주었다. 15°C에서 25°C와 35°C에 비교하여 비교적 가장 낮은 흡착력을 보여 주었으며, 반응 온도에 관계없이 150 mg/L 이하의 농도에서는 100% 제거되었다. 전체적으로 Cd 보다 Cu가 더 많이 흡착되는 것으로 나타났다(Table 2).

**중금속에 대한 흡착 선택성**

Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn 등의 다양한 중금속 이온이 녹아 있는 용액을 활성화 수피와 반응시킨 결과 Cu에 대해 제거율 99% 이상의 가장 큰 선택성을 나타냈으며, 다음으로는 Zn > Ni > Pb > Fe > Cd > Mn의 순이었다(Table 3).

**Table 1. Removal efficiency(%) of the activated bark for Cd at various concentrations and temperatures**

Cd conc in soln. (mg/L)	Removal efficiency (%)		
	15°C	25°C	35°C
100	100.00 (2.26 mg) <sup>a)</sup>	100.00 (2.15 mg)	100.00 (2.10 mg)
150	100.00 (3.25 mg)	100.00 (3.19 mg)	99.77 (3.45 mg)
300	53.88 (4.11 mg)	68.24 (4.16 mg)	84.99 (5.94 mg)
500	39.78 (4.56 mg)	60.23 (5.45 mg)	49.71 (5.35 mg)
700	31.77 (4.80 mg)	51.86 (6.47 mg)	38.73 (6.23 mg)
1000	26.17 (5.67 mg)	41.27 (7.63 mg)	23.26 (4.83 mg)

<sup>a)</sup> numbers in parenthesis indicate the mass of metals adsorbed on the activated bark.

**Table 2. Removal efficiency (%) of the activated bark for Cu at various concentrations and temperatures**

Cu conc. in soln. (mg/L)	Removal efficiency (%)		
	15°C	25°C	35°C
100	100.00 (2.22 mg) <sup>a)</sup>	100.00 (2.11 mg)	100.00 (2.22 mg)
150	100.00 (3.02 mg)	100.00 (2.89 mg)	100.00 (3.02 mg)
300	79.98 (5.11 mg)	95.50 (5.78 mg)	86.60 (5.61 mg)
500	56.21 (6.23 mg)	71.86 (7.41 mg)	67.17 (8.18 mg)
700	44.36 (6.97 mg)	50.97 (7.04 mg)	52.10 (8.18 mg)
1000	32.54 (7.34 mg)	42.82 (8.50 mg)	39.72 (8.96 mg)

<sup>a)</sup> numbers in parenthesis indicate the mass of metals adsorbed on the activated bark.

**Table 3. Selectivity of the activated bark for metal adsorption from mixed solution**

Metal	Removal efficiency (%)		
	0.1 mM	0.2 mM	0.5 mM
Cd	59.63	55.64	32.41
Cu	100.00	100.00	99.73
Fe	50.09	37.78	30.44
Mn	31.20	24.03	15.18
Ni	65.11	48.74	34.19
Pb	49.48	46.14	24.56
Zn	75.28	67.04	50.85

Cu와 Zn의 경우는 50%이상 제거되는 것으로 나타났으나 나머지는 50% 미만의 낮은 제거율을 나타내었다.

### 결론

활성화 온도, 반응 온도, 반응 농도 등의 조건이 열에 의하여 활성화시킨 수피의 중금속 흡착 특성에 미치는 영향을 규명하고 활성화 수피의 중금속의 흡착 선택성과 유사제품과의

흡착 능력을 비교하여 중금속 흡착제로의 활용 가능성을 탐색해 보고자 시험을 수행하였다.

활성화 온도에 따른 중금속의 제거효율은 900°C > 800°C > 생수피 > 700°C > 600°C 순이었으며, 유사제품과의 흡착효율 비교 시험에서 활성화 수피(900°C) > 활성화탄 > 참숯의 순으로 중금속을 잘 흡착하는 것으로 조사되었다. Cd와 Cu 모두에 대하여 150 mg/L 이하의 농도까지는 거의 모두 제거되는 것으로 나타났으며, 그 이상의 농도에서는 제거율은 감소하였지만 제거되는 절대량은 증가하는 것으로 나타났다. 반응 온도가 활성화 수피의 Cd와 Cu 흡착 효율에 미치는 영향은 25°C > 35°C > 15°C의 순이었으며, 다양한 중금속에 대한 활성화 수피의 흡착 선택성은 Cu > Zn > Ni > Pb > Fe > Cd > Mn의 순이었다.

이상의 결과를 통해 활성화 수피가 폐수 중 중금속 흡착 제거제로의 활용 가능성이 있다고 판단할 수 있었다.

### 참고문헌

- Han, K. W. and Choi, H. O. (1992) Adsorption of heavy metals Cd, Cu and Zn on peat, *Kor. J. Environ. Agric.* 11, 195-200.
- Holan, Z. R., Volesky, B. and Prasetyo, I. (1993) Biosorption of cadmium by biomass of marine algae, *Biotechnology and Bioengineering* 41, 819-825.
- Kuyucak, N. and Volesky, B. (1989) Accumulation of cobalt by marine alga, *Biotechno. Bioeng.* 33, 809-814.
- An, G. H. (1997) Removal, recovery, and process development of heavy metal by immobilized biomass methods, *J. the Environ. Sci.* 6(1), 61-67.
- Kim, K. J. and Paik, K. H. (1986) The effects of bark on heavy metal adsorption; I. The effects of pine and oak barks on adsorption of Fe<sup>++</sup> and Ni<sup>++</sup> in wastewater, *Kor. J. Environ. Agric.* 5, 56-60.
- Paik, K. H., Kim, D. H. and Choi, D. H. (1997) Effect of light metal ions and competition among heavy metal ions during the adsorption of heavy metal ions by bark, *Kor. J. Environ. Agric.* 16(2), 115-118.
- Paik, K. H., Kim, D. H. and Yoon, S. L. (1996) Adsorption of heavy metal ions on bark(I), *Kor. J. Environ. Agric.* 15(3), 391-398.
- Hymore, F. K. (1996) Effects of some additives on the performance of acid-activated clays in the bleaching of palm oil, *Applied Clay Science* 10(5), 379-385.
- Yoo, J. Y., Choi, J. Y. and Park, J. W. (2001) Adsorption of cadmium and lead on organobentonite, *J. of KoSSGE.* 6(3), 21-29.
- Jang, A. and Kim, I. S. (2000) Chemical fixation and sorption of bentonite for the removal of heavy metals

- in acid mine drainage(AMD), *J. of KoSES*. 5(2), 33-43.
11. Warhurst, A. M., McConnachie, G. L. and Pollard, S. J. T. (1996) The production of activated carbon of water treatment in malwi from the waste seed husks of *Moringa oleifera*, *Water Science and Technology* 34, 177-184.
  12. Dimitrova, S. V. (1996) Metal sorption on blast-furnace slag, *Wat. Res.* 30(1), 228-232.
  13. Zhang, Y. S., Jung, P. K. and Kim, S. H. (2003) Synthesis columnar Na-P Zeolite by hydrothermal process from natural zeolite of Korea, *Korean J. Soil Sci. Fert.* 36(6), 357-366.
  14. Choi, J., Choi, C. R. and Lee, D. H. (1995) Granulation of fine zeolite powder by adding polyvinyl alcohol, *Korean J. Soil Sci. Fert.* 28(2), 123-129.
  15. Lee, D. B., Lee, K. B., Lee, S. B., Kim, J. D. and Teruo, H. (1999) Effect of artificial granular zeolite(AGZ) on purification of heavy metals in wastewater and alleviation of rice seedling growth damage, *Korean J. Soil Sci. Fert.* 32(4), 446-451.
  16. Yoshida, H. and Takemori, T. (1997) Adsorption of direct dye on cross-linked chitosan fiber: breakthrough curve, *Water Science and Technology* 34, 29-37.
  17. Randall, J. M., Hautala, E. and Waiss, Jr. A. C. (1974) Removal and recycling of heavy ions from mining and industrial waste streams with agricultural by-products, Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 1563-1571.
  18. Sparks, D. L. (1995) In *Environmental soil chemistry*, Academic Press, Inc., San Diego, p.71-75, p.99-110, p.112-127.
  19. Bohn, H. L., McNeal, B. L. and O'connor, G. A. (1979) In *Soil chemistry*. John Wiley & Sons, New York. p.185-192.
-