

農業副産物을 이용한 染料理用 低價吸着劑의 개발동향[†]

*申 熙 德

韓國科學技術情報研究院 專門研究委員

Utilization of Agricultural Residues as Low Cost Adsorbents for the Removal of Dyes from Aqueous Solution[†]

*Hee-Duck Shin

Senior Research Fellow, Korea Institute of Science and Technology Information

요 약

본 총설은 수 처리용으로 이용되는 여러 가지 종류의 농업부산물과 염료를 종합평가한 것이다. 염료로 인한 수질오염은 심각한 환경문제를 유발하고 있으나 적절한 기술과 장치는 물론, 수 처리제가 고가로 공급되어 수질관리에 어려움을 겪고 있다. 그에 따른 대체제로 최근에 농업부산물을 이용한 저가흡착제 개발에 높은 관심을 보이고 있는 가운데, 각종 농업부산물의 흡착기능을 조사하였다. 또한 활성탄을 대체할 만한 저가이면서 환경친화적인 염료폐수처리제 개발과 그 효용성을 연구하여 활성탄과 같은 흡착제의 대체가능성을 평가하였다.

주제어 : 농업부산물, 염료폐수, 흡착제, 폐수처리, 수질오염

Abstract

This review evaluates a number of different agricultural waste adsorbents and types of dyes. Certain wastewater containing different dye contaminants causes serious environmental problems. Recently, growing research interest in the production of carbon based has been focused on agricultural by-products. Low cost adsorbents derived from agricultural wastes have demonstrated outstanding capabilities for the removal of dyes from waste water. The use of cheap and eco-friendly adsorbents have been studied as an alternative substitution of activated carbon for the removal dyes from wastewater.

Key words : Agricultural waste, Adsorbents, Wastewater treatment, Dye containing Wastewaters, Water pollution

1. 서 론

지구환경문제와 자원고갈문제의 관점에서 산업폐수와 생활폐수 등으로부터 특정물질을 회수하고 재이용하는 연구개발이 활발하게 추진되고 있다. 산업폐수와 생활하수 중의 중금속은 화학적으로 고정되어 장기간 잔류하는 문제를 안고 있다. 따라서 인체에 극히 해로운 모든 중금속을 분리하고 제거하려는 연구가 계속되었다.

특히 산업현장에서 발생하는 부산물 또는 폐기물을 재활용하는 것은 경제적 이익을 제공할 뿐 아니라 환경의 지속성을 가질 수 있도록 하기 때문에 최근 이와 관련한 조사 및 연구가 활발하게 이뤄지고 있다.

기존의 수 처리제로는 활성탄을 주로 이용해왔으나 이것은 고가이고 무기물의 제거성능을 향상시키기 위해 첨가제를 필요로 한다. 활성탄의 이러한 단점을 극복하기 위한 대체흡착제 개발에 많은 연구자들이 참여하고 있다. 특히 키토산, 제올라이트, 점토, 플라야에시, 산업 폐기물에서 유래한 흡착제 등이 활성탄을 대체하기 위한 저가의 흡착제로 활용되고, 최근에는 농민산부산물이 저탄소화소재로서의 각광을 받고 있다.

[†] 2011년 12월 9일 접수, 2012년 2월 12일 1차수정
2012년 3월 22일 수리

*E-mail: hdshin@kisti.re.kr

2. 농업부산물이용 활성탄의 특성

2.1. 표면적

차(char)의 BET표면적은 차의 연소거동과 활동도에 강력한 영향을 미치기 때문에 여타 물리화학적 성질과 같이 중요하다. Tsai등의 연구에서 표면적은 열분해온도와 압력유지시간(soaking time)이 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다.¹⁾ 공극률은 열분해온도에 따라 증가되지만 그 증가율은 표면적의 감소율과 같이 빠르게 진행되지 않는다.

2.2. 기공크기와 분포

입도와 미세공의 분포, 미세기공과 대 기공의 분포는 활성탄의 흡착특성을 결정한다. 예를 들면 소기공은 대 흡착물분자를 침투하지 못하게 되고 큰 기공은 소형 흡착물을 품게 되어 극성분자는 하전하게 되고 비극성분자는 하전 되지 않는다.²⁾

리그닌(포도씨 혹은 버찌씨)이 다량 함유된 물질은 대기공구조로 된 활성탄을 개발할 수 있고 반대로 고탍유율의 셀룰로오스를 함유한 원료는 주로 미세공구조의 활성탄을 생산한다.³⁾

Tsai 등은 $ZnCl_2$ 를 이용한 화학적 활성화로 공극크기

를 조사하였는데 이 연구에서는 BarrettJoynerHalenda (BJH)법을 이용한 탈착데이터에 근거하여 계산하였다. 그 결과에서 온도가 일정할 때 총 공극량은 온도상승 뿐 아니라 압력유지시간(soaking time)의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

농업부산물로 제조된 활성탄특성은 옥수수 대와 귀리 껍질에서 공극률이 높은 것으로 보고되었다. 올리브 씨 탄소는 활성화 될 때 차(char) 생성률이 높다. 높은 표면적은 벗짚⁴⁾을 열분해하여 KOH로 활성화 하여 얻을 수 있다. 그러나 그보다 더 현격하게 높은 표면적은 옥수수 대와 올리브 씨 그리고 카사바 껍질(cassava peel)로도 얻을 수 있다.⁵⁾

3. 흡착제 생산기술

3.1. 탄화

탄화기술은 예로부터 목재연료 형태에서 목탄을 제조하는 기술로 발전하였다. 탄화는 소각과 달리 산소가 없는 상태에서 원료를 고온으로 가열하여 열분해 함으로써 산소원자와 수소원자가 휘발하여 유기 분을 소멸하고 탄소(C)와 회분으로 조성된 탄화물이 생성되게 된다. 일반적으로 300~800°C에서 15분~12시간정도 가열하거나

Table. 1 Agricultural reduces availability, proximate and ultimate analysis⁶⁾

Agricultural wastes	Ash %ww	C %ww	H %ww	O %ww	N %ww	HHV kcal/kg
Olive tree prunings	4.75	49.9	6	43.4	0.7	4500
Cotton stalks	13.3	41.23	5.03	34	2.63	3772
Durum wheat straw	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	4278
Corn stalks	6.4	45.53	6.15	41.11	0.78	4253
Soft wheat straw	13.7	n.a	n.a	n.a	n.a	4278
Vineyard prunings	3.8	47.6	5.6	41.1	1.8	4011
Corn cobs	5.34	46.3	5.6	42.19	0.57	4300
Sugar beet leaves	4.8	44.5	5.9	42.8	1.84	4230
Barley straw	4.9	46.8	5.53	41.9	0.41	4489
Rice straw	13.4	41.8	4.63	36.6	0/7	2900
Peach tree prunings	1	53	5.9	39.1	0.32	4500
Almond tree prunings	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	4398
Oats straw	4.9	46	5.91	43.5	1.13	4321
Sunflower straw	3	52.9	6.58	35.9	1.38	4971
Cherry tree prunings	1	n.a	n.a	n.a	n.a	5198
Apricot tree prunings	0.2	51.4	6.29	41.2	0.8	4971

HHV: Higher Heating Value

280°C 전후에서 급격히 열분해하기 시작하여 일산화탄소와 수소, 탄화수소 류 등이 건류가스가 되어 휘발해 탄소분이 많은 무정형 탄소가 변화해간다. 또한 400°C 이상의 온도에서 가열을 계속함으로써 산소·수소가 점차 감소되고, 고 순도의 고정탄소(FC)·회분으로 조성된 탄화물이 형성된다.

탄화물은 그 물성 상 흡착력이 크고, 전기특성을 지닌 화학특성에 의해 반응성도 크기 때문에 토양개량제로 보수성·투수성·통기성이 좋다.

3.2. 열분해

농업부산물은 세계적으로 많은 양이 발생되고 있고, Table 1에서 보는 바와 같이 그 잔재물의 원소분석결과는 품종별로 큰 차이를 보이고 있다.

Fan 등은 옥수수 대(corn stover)로부터 활성탄을 개발하기 위하여 질소투입 유동층반응기에 의한 급속열분해를 하여 참나무, 귀리껍질 및 옥수수 대와 같은 바이오매스 투입량은 7 kg/h로 하고 탄화반응온도는 500°C로 하였다³⁾. 또한 Haykiri-Acma 등은 해바라기 껍질,

솔방울, 버찌씨, 목화 및 올리브 찌꺼기의 열분해로 차(char)를 얻었으며 이 차를 가열하여 증기와 질소의 체적비율을 1:1로 한 분위기에서 가스화하였다⁴⁾.

열분해효과에서 가장 중요한 파라미터는 온도이며 그에 더하여 가열속도, 질소투입량 및 열분해의 시간도 중요한 파라미터들이다. 일반적으로 열분해온도를 높이면 차와 활성탄의 수율이 떨어지고, 결과적으로 높은 온도가 더 좋은 양질의 숯을 생산하게 된다. 열분해온도는 열분해가열속도, 질소유속 그리고 마지막으로 열분해 체류시간에 가장 큰 영향을 받는다. 일반적으로 열분해 온도의 증가에 따라 차와 활성탄의 수율은 감소된다.

Putun⁵⁾ 등의 연구결과에 의하면 열분해온도는 고품질 생산을 감소시키고 액상물과 가스는 증가시키는 것으로 보고되었다.

온도가 증가함에 따라 회(ash)와 고정탄소백분율이 증가되고 휘발성물질은 감소된다. 결과적으로 고온에서는 고품질의 숯이 생산되고, 온도증가에 따라서 차 수율의 감소는 고온에서 바이오매스의 일차분해가 증폭되고 또한 차의 잔재가 2차분해하는 것이 원인이라 할 수 있다.



Fig. 1. Protocol for development of low-cost adsorbents and their utilization for wastewater treatment.⁴⁾

3.3. 활성화

기본적으로 활성탄의 제조는 (1)무 산소 하에서 800°C 이하 온도로 탄화물 원료의 탄화, (2)탄화물(char)의 활성화(물리적, 화학적)의 두 가지 단계로 되어 있다.

3.3.1 물리적 활성화

물리적 활성화는 2단계 공정으로 되어 있다. 먼저 탄소성 물질의 탄화과정이 있고 발생된 차는 이산화탄소, 증기, 공기 및 적절한 산화성 가스혼합체와 함께 고압·고온에서 열분해가 이루어진다. 활성화 가스는 보통 CO₂를 사용하는데 이는 깨끗하고 취급하기 좋으며 활성화과정의 조정이 쉽기 때문이다.

물리적 활성화로 제조된 활성탄소는 흡착제 또는 필터로 사용하기에 만족할 만한 특성을 갖지 못한다. 오크, 옥수수 껍질, 옥수수 대의 물리적 활성화는 700°C 및 800°C에서 1~2시간동안 가열로 처리한다.⁶⁾ 오크의 경우는 활성화를 오래 동안 지속시키면 활성탄의 흡착력을 증대시키고, 옥수수 껍질과 옥수수 대는 그 반대이다. 옥수수 대와 옥수수 껍질로 생성된 활성탄의 표면적(surface area)과 세공용적(pore volume)은 2시간동안의 활성화 이후보다 1시간동안의 활성화 이후가 현저히 크다.

3.3.2 화학적 활성화

화학적 활성화과정에서는 전구체(precursor)가 탈수제·산화제와 같은 활성화화학제로 서로 혼합된 체로 두 단계의 공정이 단일과정으로 수행되는 장점이 있다. 건류과정과 활성화과정은 저온에서 이루어지게 되어 더욱 양호한 기공구조를 형성하게 된다.

활성화를 위한 화학제의 사용은 환경적 측면을 고려하여 환경 친화적인 물질을 개발하여야 하고, 또한 첨가되는 화학약품(ZnCl₂, 인산 등)이 용이하게 회수될 수 있도록 하여야 한다.⁴⁾

화학적 활성화에 연구대상으로 주로 이용되는 물질은 옥수수 속대, 올리브 씨, 왕겨, 벚짳, 카사바 껍질, 마카다미아(Macadamia Nut)껍질, 개암껍질, 땅콩겉껍질, 살구 및 아몬드 껍질이고 가장 일반적인 화학제는 ZnCl₂, KOH, H₃PO₄ 및 K₂CO₃이 사용되고 있다.

아몬드 껍질, 개암껍질 그리고 살구 씨는 수용성 ZnCl₂(30 wt%)로 온도 750°C, 800°C, 및 850°C에서 각각 2시간동안 활성화시킨다. 대만의 Tsai 등은 ZnCl₂을 사용하여 400~800°C 온도에서 0.5~4.0시간 침지하여 옥수수 대에서 탄소를 활성화하였다.⁷⁾

인산(H₃PO₄)에 의한 땅콩껍질 옥수수 대, 아몬드껍질

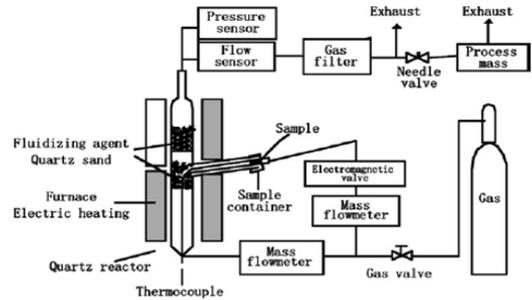


Fig. 2. A schematic diagram of the experimental apparatus⁸⁾.

및 피칸껍질의 활성화에서 땅콩 껍질의 활성화조건은 500°C에서 3시간 동안 옥수수 대는 500°C에서 2시간 동안 반응시켜 차(char)를 생산한다. 옥수수 대의 활성탄은 땅콩껍질의 활성탄보다 우수한 특성을 가지고 있다¹⁾. 아몬드 껍질 H₃PO₄와 반응이 ZnCl₂와 반응한 것보다 표면적의 크기가 작다.

3.3.3 스팀 열분해/활성화

농업부산물을 활성탄으로 이용할 경우 스팀을 이용한 또 다른 활성화공정을 두는데 이 때 농업부산물은 중간 온도(500~700°C) 혹은 700~800°C로 가열시킨다³⁾.

이러한 방법을 사용하는 연구대상물질은 올리브, 짚, 자작나무, 버갸스, 참억새, 개암 씨, 버찌 씨, 포도 씨, 호두, 아몬드, 참나무, 옥수수 대 및 땅콩껍질이 있다. 아몬드 껍질, 개암 및 버찌씨를 제외한 다른 농업부산물로부터 생산하여 스팀 가스화에 의해 제조한 활성탄은 대체적으로 활성탄의 역할을 하지 못하는 것으로 알려져 있다.

4. 농업부산물을 이용한 저가흡착제

4.1. 쌀과 밀 부산물로 만든 흡착제

쌀농사와 밀농사를 통해 왕겨, 왕겨회, 쌀겨, 밀기울, 밀껍질 등의 부산물이 발생한다. 이 부산물을 이용한 수많은 흡착실험이 수행되었다. 흡착실험에서는 부산물들을 원형 그대로 사용한 것도 있으며 피흡착체에 따라 염기나 산처리를 하기도 한다.

피 흡착제로는 Cd(II), Ni(II), 염료의 일종인 사프란린, 메틸렌 블루, 액시드 바이올렛, 인디고 카르민, Cr(VI), Pb(II), 반응성 염료, p-클로로페놀, p-니트로페놀 등이 사용된다. 흡착능은 흡착제와 피흡착제의 종류에 따라 다양하게 나타났으며, 8.58~838 mg/g으로 확인되었다.

국내에서도 1983년부터 현재까지 꾸준히 왕겨와 왕

거활성탄의 흡착특성을 규명하고자 하는 관련연구가 진행되어 왔는데 대부분 이를 이용한 흡착제 제조와 중금속 제거에 관한 것들이다.

4.2. 차와 커피찌꺼기를 이용한 흡착제

많은 연구자들에 의해서 차잎과 차 혹은 커피제조 시 발생하는 부산물이 수처리용 흡착제로 사용될 수 있다는 것이 알려졌다. 그 중에서도 Ahluwalia 와 Goyal은 폐수로부터 Pb, Fe, Zn 그리고 Ni제거에 차잎을 금속 흡착에 사용하였는데 흡착도는 각각 Pb > Fe > Zn > Ni 순으로 나타났다.⁹⁾

4.3. 코코넛 부산물로 만든 흡착제

코코넛 부산물로는 코이어 고갱이(coir pith) 코코넛 껍질, 코프라, 코코넛나무의 수꽃 등이 수처리용 흡착제로 사용 될 수 있는 것으로 알려져 있다. 실험에서는 이를 탄화하거나 산 처리를 통해 사용되기도 하였다. 피 흡착제로는 Pb(II), Co(II), Cr(II), Ni(II), Cd(II)염류의 일종인 로다민, 콩고레드, 메틸렌블루, 크리스탈과 바이올렛, 2,4,6-트리클로로페놀이 실험대상이 되었다.⁶⁾

4.4. 낙화생 부산물을 이용한 흡착제

낙화생은 공과에 속하는 콩류의 일종으로 2008-2009년에 전 세계에서 3,443만 톤이 생산된 것으로 보고되었다.¹⁰⁾

흡착실험을 위해서 EDTA처리를 하거나 원형 그대로 사용한다. 피 흡착제로는 Cd(II), Pd(II), Cu(II), 뉴트럴 레드(NR)가 사용되며, 흡착능은 0.18 mmol/g~0.36 mmol/g와 21.25 mg/g, 37.5 mg/g으로 확인되었다.

4.5. 과일 껍질로 만든 흡착제

오렌지, 바나나, 수박, 카시바, 망고 등의 과일껍질이 수처리용 흡착제로 사용되고 있다. 흡착실험에 사용된 피 흡착제로는 Ni(II), 액시드 바이올렛, 다이렉트 레드, Cd(II), Cr(II), 페놀화합물, 메틸오렌지, 메틸렌블루, 로다민 B, 콩고레드, 메틸바이올렛, 아미도블랙, Pb(II), Cu(II), Zn(II), 말라카이트, 그린 등이다. 실험결과 흡착능은 3.8~689 mg/g로 나타났다. 그 중에서 오렌지 껍질은 전기도금폐수의 Ni(II)제거용으로 사용가능함을 실험으로 확인되었다.¹¹⁾

4.6. 기타 농산물 피각으로 만든 흡착제

여러 가지 농산물의 피각이 물에 오염된 독성물질을 제거하는 연구가 여러 연구자들에 의하여 수행되었다. 그 중에서 벨과일(Bael fruit)껍질은 액상의 Cr(II)를 제거하는 효용성이 높은 저가흡착제로 이용되었다.¹²⁾ 또한 산성 포름알데히드로 전 처리한 밤껍질이 수용액으로부터 Pb²⁺, Cu²⁺, 그리고 Zn²⁺를 제거하기 위한 최적의 온도, 초기양이온농도 그리고 pH에 대해서 연구하였다.¹³⁾ 그 결과 최대흡착능은 Pb²⁺이온이 8.5 mg/g을 나타

Table 2. Heavy metal adsorption capacities(mg/g)compared with activated carbon and some cation exchange resin(mg/g)

Adsorbent	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Cr ⁶⁺	Hg ²⁺
Granular activated carbon	16.58	5.98	-	3.37	-	-	
Powder activated carbon	20.94	4.46	-	3.37	-	-	
Activated carbon fibers	30.46	11.05	-	-	-	-	
Peanut hulls	30.04	8.00	8.96	5.96	-	-	
Corncobs	8.29	7.62	1.96	8.89	13.5	-	
Cornstarch	28.8	8.57	6.87	8.88	-	-	
Pine bark	-	9.46	-	14.16	6.28	-	
Black oak bark	-	-	-	29.9	-	-	
Lignin	1865	-	95	-	-	-	
Bark	182	-	-	32	-	-	
Xanthane	18	-	-	33.27	-	-	400
Leaf mould	-	-	-	-	-	43	1,149
Sawdust	-	-	-	-	-	16.05	

냈고 이온과 동질양이온은 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ 순으로 되었다. 밭겉질에 대한 Cu(흡착도 조사하였는데, 그 흡착능은 절대온도 273 K에서 12.56 mg/g로 확인되었다.¹⁴⁾

5. 연구개발 동향

5.1. 염색폐수의 흡착연구

전 세계적으로 약 10,000 종의 염료와 도로 연간 70만 톤의 염료와 안료가 산업용으로 사용되는 것으로 알려져 있다. 염료는 쉽게 생물학적으로 분해되지 않는 복잡한 구조를 이루고 있어서 수계로 방출되기 전에 제거하기는 매우 곤란하다. 특히 오염된 물은 고온과 냄새, 탁도, 색조, 독성, 화학약품 등으로 인하여 동물군과 식물군에게 피해를 주게 된다.⁹⁾

본 연구는 전 세계적으로 폐수와 용수에서 염료제거

연구동향을 조사하는 것을 목적으로 하였다. 본 연구는 과거 16년간 SCI저널에 수록된 연구문헌을 기준으로 인용현황을 조사하여 출판물통계분석과 인용분석을 시도하였다. 분석항목은 부여된 주제, 분야, 연구소 및 국가에 문헌의 분포상태를 기술하는 통계와 정량분석을 시도하였다. 이것은 도서관과 정보과학에서 이용된 연구방법인데, 국별, 연구소, 분야별로 지정토픽 내에서 논문의 분포형태를 계량분석과 통계를 검출하였다. 각 연구토픽의 성과를 평가하는 것은 각 분야별로 저자의 영향과 기여도를 측정하고, 또한 선진연구자에게는 가장 중요한 지구환경문제를 관찰하는데 필요하다.

본 연구에서 인용한 자료는 ISI Web of Science, Philadelphia, USA의 온라인 데이터베이스에 의한 SCI (Science Citation Index)를 인용하였다. 검색에 적용한 검색어는 dye and dyes 그리고 adsorption, sorption and

Table 3. Top 20 most productive countries of articles from 1993 to 2008¹⁵⁾

Country	TP	TP R(%)	SP R(%)	CP R(%)	FA R(%)	RP R(%)	h-index
China	588	1(12)	1(12)	6(13)	1(11)	1(12)	33
USA	509	2(11)	4(9.2)	1(20)	4(9.0)	4(8.5)	49
India	500	3(11)	2(11)	7(8.0)	2(10)	2(10)	44
Turkey	457	4(10)	3(11)	16(3.4)	3(10)	3(10)	34
Japan	456	5(10)	5(8.5)	2(16)	5(8.4)	5(8.2)	37
Germany	238	6(5.0)	7(3.2)	3(16)	8(3.7)	7(3.7)	33
Taiwan	219	7(4.6)	6(4.9)	22(2.7)	6(4.5)	6(4.7)	33
UK	219	8(4.6)	7(3.2)	5(13)	7(3.8)	8(3.7)	33
France	160	9(3.4)	14(1.6)	4(14)	12(2.3)	12(2.3)	25
Korea	156	10(3.3)	9(2.6)	8(7.4)	9(2.9)	9(3.0)	22
Spain	145	11(3.1)	11(2.5)	9(6.5)	10(2.5)	10(2.5)	20
Egypt	125	12(2.6)	11(2.5)	14(3.5)	13(2.3)	13(2.3)	14
Brazil	121	13(2.6)	10(2.6)	23(2.5)	11(2.4)	11(2.4)	17
Russia	97	14(2.0)	13(2.1)	26(1.9)	14(1.9)	14(1.6)	9
Canada	86	15(1.8)	18(1.3)	11(5.2)	17(1.3)	17(1.3)	23
Hong Kong	81	16(1.7)	16(1.4)	16(3.4)	15(1.5)	16(1.4)	23
Switzerland	75	17(1.6)	21(0.91)	10(5.6)	19(1.2)	19(1.1)	27
Malaysia	74	18(1.6)	15(1.5)	26(1.9)	15(1.5)	15(1.6)	16
Poland	69	19(1.5)	17(1.4)	26(1.9)	18(1.2)	18(1.3)	11
Australia	65	20(1.4)	19(1.1)	19(3.1)	20(1.2)	19(1.1)	16

TP:total articles, SP:single country articles, CP:internationally collaborative articles, FA: first author articles, RP: corresponding author, R: Rank, %: share in articles

biosorption로 하였다.

주제어(keywords)dye 혹은 dyes그리고 adsorption, sorption and biosorption이 포함된 전체 SCI 논문 수는 지난 한 세기동안 지속적으로 증가하였고, 1999년에 크게 상승하기 시작하여 21세기에는 더욱 큰 폭으로 증가하였다. 1991~2008년 중에 흡착제 연구는 혁신적 발전을 구축하였고 특히 지난 10년간 흡착연구는 수질연구에서 가장 중요한 토픽의 하나가 되었다.

Table 3에서 보는 바와 같이 국가별로 집계된 흡착관련논문은 중국, 미국, 인도가 선두권에 랭크되어 있고 우리나라도 중위권에 들어 수질개선을 위하여 많은 연구가 수행되고 있음을 알 수 있다. 그 중에서 인도는 섬유공업폐수에 포함된 염료로부터 가장 많은 환경피해를 보이는 것으로 보고되었고, 그에 따라 자체의 단독 발간물이 11%로 높은 비율을 보였다.

5.2. 흡착제 관련 연구동향

탄소, 이산화티탄(TiO₂), 몬모릴로나이트, 회(ash), 벤토나이트, 톱밥, 실리카(SiO₂) 그리고 점토는 본 연구기간에 포함된 염료를 제거하기 위해 가장 많이 사용된 흡착제이다. 활성탄과 기타 8가지 효용성이 높은 흡착제에 관련한 논문의 발표추이를 Fig. 3에서 볼 수 있다.

폐수처리용으로 가장 많이 사용되는 흡착제는 활성탄인데 이것은 목재, 석탄 그리고 농업부산물에 많이 포함된 바이오매스와 같은 탄화물로 만들고, 차(char)는 공기가 없는 분위기에서 물질을 연소시켜 제조한다. 차는 단위질량당 표면적이 큰 다공성 고체덩어리를 만들기 위하여 고온에서 산화한다.

활성탄은 다른 흡착제에 비해서 표면적이 크므로 폐수로부터 오염물을 가장 많이 제거할 수 있는데 이는 16년 동안 흡착제로 탄소를 이용한 발표논문에서 잘 반영되어 있다.

또한 활성탄에 이어서 효용성이 높은 흡착제는 이산화티탄, 키토산, 몬모릴로나이트, 톱밥, 실리카 그리고 점토 등인데, 이것은 Fig. 4에 나타난 논문발표건수를 기준으로 비교 할 수 있다.

6. 결 론

수처리에서 흡착의 효능은 흡착제의 특성과 기능에 좌우 된다. 흡착율을 높이기 위해서는 흡착제의 특수한 이화학적 및 생물적 특성에 맞게 제조할 필요가 있다. 즉 산화/환원공정을 거치면서 오염물을 동시에 흡착할

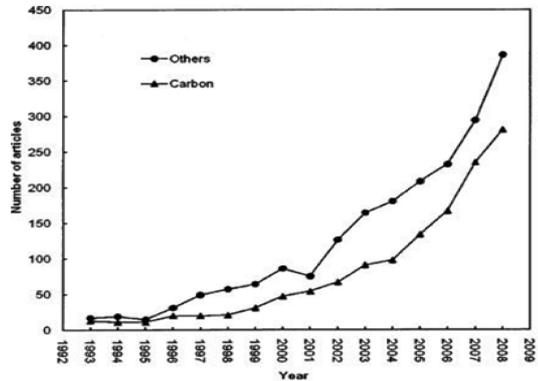


Fig. 3. Comparison between the activated carbon and the other adsorbents used for the removal of dyes related articles during the last 16 years.

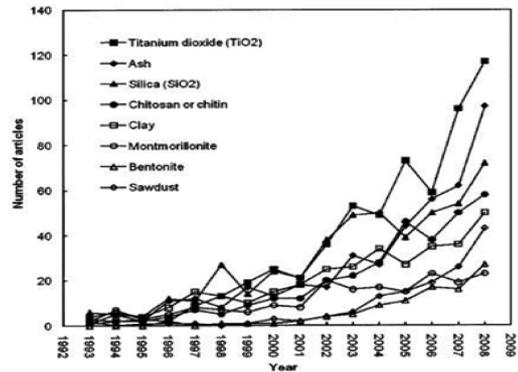


Fig. 4. Comparison between the 8 adsorbents used frequently for the removal of dyes from water related articles during the last 16 years.

수 있는 촉매기능을 하는 특수성분의 흡착제를 개발해야 한다. 그러나 수 처리공정효율을 상승시키는데 있어 가장 확실한 방법으로는 아직까지는 활성탄 흡착방법을 선호하고 있다. 본 보고에서 다루진 흡착제의 원료는 다양하고 그 수도 많은 것으로 제시되어 있다. 각국에서는 저가흡착제 개발을 위하여 치열한 경쟁을 벌이고 있는 가운데 농업부산물의 활용이 주목을 받고 있는데 그것은 폐기비용이 소요되는 재료를 활용함과 동시에 저탄소화의 세계적인 이슈에 부합되기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 과학기술진흥기금을 지원받아 작성하였습니다.

참고문헌

1. Tsai WT, Chang CY, Lee SL. 1997 : Preparation and characterization of activated carbons from corn cob. *Carbon* **35**, pp. 1198-1200.
2. Ahamedna M. Marshall WE et al, 2004: The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. *Water Res* **38**. pp.1062-1068.
3. Savova D, Apak E. et al, 2001: Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass Bioenergy*, **21**, pp.133-142.
4. Oh G. H, Park C. R, 2005: Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons from olive-seed waste residue. *Micropor Mesopor Mater* **82**, pp.79-85.
5. Putun AE, Ozbay N. et al, 2005: Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products. *Fuel Process Technol*, **86**, pp.1207-1219.
6. Skoulou V, Zabaniotou A, 2005.: Investigation of agricultural and animal wastes in Greece and their allocation to potential application for energy production. *Review Sustain Energy Rev*, in press doi:10.1016/j.reser.2005. 12.011.
7. Tsai WT, Chang CY et al, 1998: A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloide activation. *Bioresource Technol* **64**, pp.211-217.
8. Upendra Kumar, 2006: Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review, *Scientific Research and Essay*, 1(2)., pp.033-037.
9. S. S. Ahluwalia, D. Goyal, 2005: Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution, *Eng. life Sci.* **5**, pp.158-162.
10. F. E. Okieimen, E. U. Okundia et al, 1991: Sorption of cadmium and lead ions on modified grounut(Arachis hypogea)husks, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **51**, pp.97-103.
11. M. Ajmal, R.A.K. Rao, R. Ahmad, 2000: Adsorbtion studies on Citrus reticulata(fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II)from electroplating wastewater, *J. Hazard Mater.* **79**, pp.117-131.
12. J. Anandkumar, B. Mandal, 2009: Removal of Cr()from aqueous solution using Bael fruit shell as an adsorbent. *J. Hazrd Mater.* **168**, pp.633-640.
13. G. Vazquez, M.. Calvo et a, 2009!: Chestnut shell as heavy metal adsorbent: optimization study of lead, copper and zinc cations removal, *J. Hazard. Mater.* **172**, pp.1402-1414.
14. Z-Y. Yao, J-H. Qi et all, 2009: Equilybrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu()onto chestnut shell. *J. Hazard. Mater.* in press, doi: 101016/j.jhazmat. 04.005.
15. R. Malarvizhi, Ming-Huang Wang et al, 2010: Research Trends in Adsorption Technologies for Dye Containing Wastewaters, *World Applied Sciences Journal*, **8**(8), pp.930-942.



申熙德

- 1989년 인하대학교 자원공학과 공학 박사
- 현재 한국과학기술정보연구원 전문연구위원
- 당 학회지 제12권 4호 참조