

## 밤나무 재활용에 의한 구리 이온의 생물흡착

최석순<sup>†</sup>

세명대학교 바이오환경공학과  
(2014년 4월 1일 접수, 2014년 4월 10일 심사, 2014년 4월 11일 채택)

### Biosorption of Copper Ions by Recycling of *Castanea crenata*

Suk Soon Choi<sup>†</sup>

Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea  
(Received April 1, 2014; Revised April 10, 2014; Accepted April 11, 2014)

본 연구에서는 4종류의 목재 폐기물(밤나무, 소나무, 낙엽송, 아카시아) 중에서 구리 이온 제거 능력이 뛰어난 생물흡착제로서 밤나무를 도출하였으며, 또한, 이 밤나무를 이용하여 수중에 함유된 5, 10, 20, 40 mg/L 구리 이온의 제거 효율에 대하여 고찰하였다. 5 mg/L 구리 이온 제거를 위하여, 43~63  $\mu\text{m}$  입자 크기의 밤나무 사용이 가장 효과적임을 알 수 있었다. 밤나무 주입 농도를 증가하였을 때, 구리 제거효율이 향상되었다. 또한, 0.8 g/100 mL 밤나무가 30 min 동안 사용되었을 때, 20, 40 mg/L 구리 이온 제거효율은 각각 99, 85% 제거효율을 나타내었다. 그리고 50 mg/L 구리 이온의 제거 능력을 향상시키기 위하여, 밤나무에 1 M 아세트산나트륨의 화학적 처리가 필요함을 알 수 있었다. 한편, 개질된 밤나무를 재활용하기 위하여 최적의 탈착제로서 93% 구리 탈착 효율을 나타낸 1 M 염산을 선정하였다. 따라서 이러한 실험 결과들은 경제적이고 실용적인 공학 자료로서 구리 제거 공정 개발에 활용될 수 있을 것이다.

In this present study, *Castanea crenata* was found as an excellent biosorbent for the removal capability of copper ions among four different wood wastes (*Castanea crenata*, *Pinus densiflora*, *Larix kaemferi* and *Robinia pseudoacacia*). Also, the removal efficiencies of 5, 10, 20, 40 and 50 mg/L copper ions using *Castanea crenata* from aqueous solution were investigated. The most effective particle size of *Castanea crenata* for removing 5 mg/L copper ions was found to be 43~63  $\mu\text{m}$ . When the concentration of *Castanea crenata* increased, the removal efficiencies of copper ions were enhanced. In addition, when the 0.8 g/100 mL of *Castanea crenata* was used for 30 min, the removal efficiencies of 20 and 40 mg/L copper ions were 99% and 85%, respectively. Moreover, the chemical treatment of *Castanea crenata* with 1 M sodium acetate was required to improve the removal ability for 50 mg/L copper ions. Meanwhile, 1 M hydrochloric acid was selected as the optimal desorption agent with 93% desorption efficiency of copper ions for recycling of modified *Castanea crenata*. Therefore, these experimental results could be employed as economical and practical engineering data for the development of copper removal processes.

**Keywords:** *Castanea crenata*, removal efficiencies of copper ions, recycling of modified *Castanea crenata*

## 1. 서 론

최근 급속한 산업의 발전과정에서 다양한 환경오염 문제가 야기되었고, 이러한 산업과정에서 발생하는 폐수는 수계 및 토양환경으로의 중금속 유입은 생태계와 인간 건강을 크게 위협하고 있다[1]. 그리고 중금속은 생분해되지 않고 생체 조직에 축적될 수 있으며, 그 결과 생태계의 먹이사슬을 통하여 중금속의 농축현상을 일으키게 된다[2]. 이러한 중금속 중에서 구리는 금속 세척, 판금, 종이, 비료 등 다양한 산업폐기물로서 배출되며[3,4], 또한, 구리는 인간 생활과 건강에 필수적

이나, 모든 중금속과 같이 잠재적으로 독성을 갖으며[5], 특히, 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )을 과량으로 섭취하였을 때 발암성을 나타낸다고 알려졌다[6].

폐수 속에 함유된 중금속 처리를 위한 일반적 방법으로는 화학적 응집, 이온교환, 여과, 화학적 산화/환원, 용매 추출, 증발, 역삼투 등이 있으나, 이러한 방법들은 불완전한 중금속 제거, 고가 설치비와 운전비가 요구되며, 독성슬러지 또는 2차 폐기물 발생에 의한 처분과 같은 단점들이 알려졌다[7,8]. 따라서 이를 해결하기 위한 방법으로서 생물학적 처리법에 대한 연구가 진행되었다[9].

생물학적 흡착 기술을 활용한 중금속 제거 처리방법에서는 낮은 운전비, 중금속 회수, 생물흡착제 재사용과 생물학적 슬러지 최소화 등의 장점들을 가지고 있다[10]. 이러한 생물 흡착 기술은 주로 세균, 조류, 곰팡이를 사용하여 중금속을 제거하는 것으로 알려졌다[9,11-13]. 그리고 생물 흡착제로서 톱밥, 쌀 껍질을 이용하여 구리 제거에 관한 연구가 이루어졌다[14,15]. 본 연구에서는 기존의 미생물을 이용한 생물학적 중금속 처리기술과 차별화하여, 친환경소재인 목질계 바이오매스

<sup>†</sup> Corresponding Author: Semyung University  
Department of Biological and Environmental Engineering, 579 Sinwoul-dong,  
Jecheon 390-711, Korea  
Tel: +82-43-649-1337 e-mail: sschoi@semyung.ac.kr

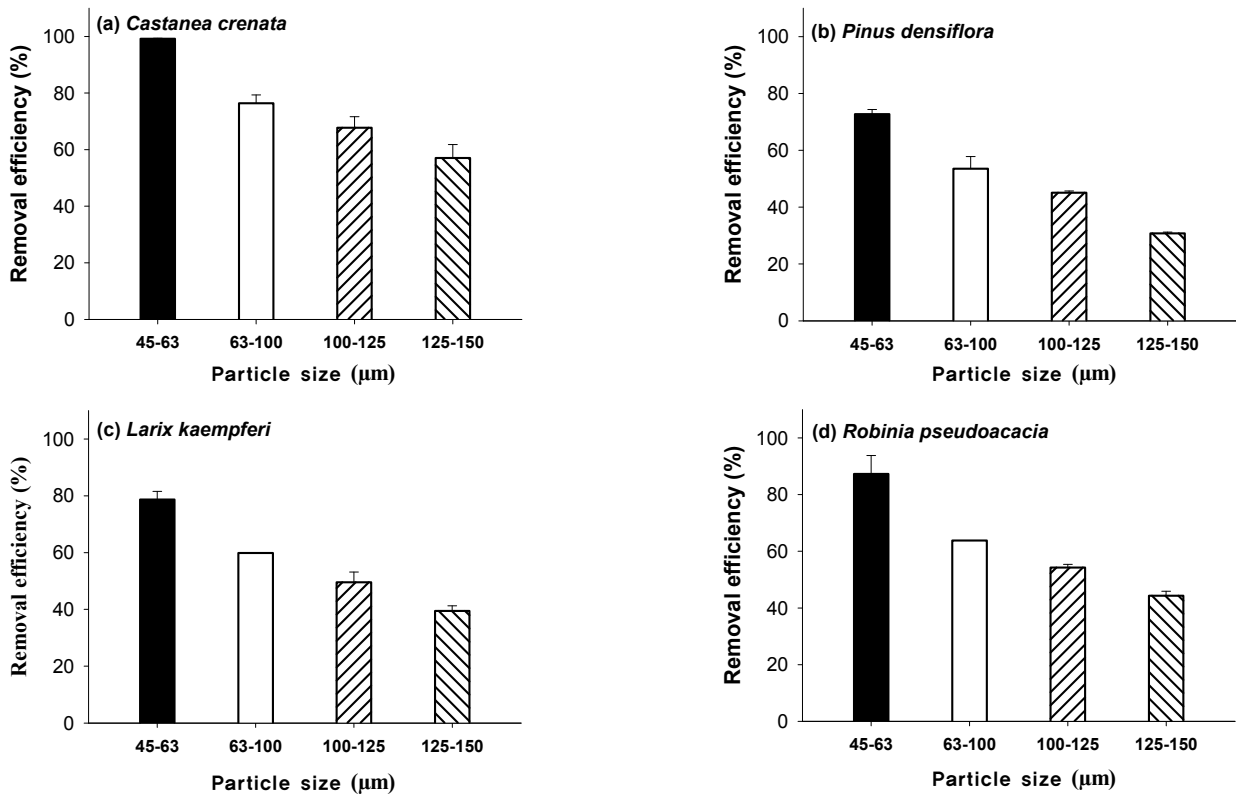


Figure 1. Effect of particle size on removal of 5 mg/L copper ions by using four different wood wastes. Experimental condition : 1 hour reaction time, 25 °C temperature, 0.1 g/ 100 mL biosorbent.

재활용에 의한 구리 제거 특성에 대하여 고찰하였다.

특히, 최근 강원도 산림지역에서 수목들의 성장과정 및 조경을 위하여 목재들의 가지치기에서 다량의 목재폐기물이 발생되고 있으나, 이러한 목재 폐기물 처리에 대한 특정한 처리가 이루어지지 않고 있다. 따라서, 본 연구에서는 목재 폐기물을 이용하여 호수, 하천, 강과 같은 수체와 토양에 함유된 구리 이온을 효과적으로 처리하는 중금속 처리 시스템을 개발하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 흡착제 및 실험방법

본 실험에서는 강원도 산림지역에서 수목들의 성장과 조경에 의하여 발생하는 목재 폐기물(밤나무, 소나무, 낙엽송, 아카시아)을 재활용하고자, 이러한 목재 폐기물 중에서 구리 이온의 처리 능력이 우수한 생물 흡착제 도출 실험이 이루어졌다. 생물 흡착제는 믹서기(FM-909T, Hanil Co., Korea)를 이용하여 분쇄 공정을 수행하였으며, 이때 얻어진 분쇄 시료는 체진동기(Analysette 3, Fritsch Co., Germany)를 이용하여 입자 분리 공정을 수행하였다. 그리고 얻어진 흡착제는 건조기(J-DSA1, Jisico Co., Korea)를 사용하여 45 °C 조건에서 24 h 건조 공정을 수행한 후 실험에 사용하였다.

시료인 구리 용액을 제조하고자  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였으며, 이 용액은 농도별로 희석 제조한 후, 일정한량의 생물흡착제를 250 mL 삼각플라스크에 첨가하고 120 rpm으로 조절된 shaking incubator (IS-971R, Jeitech Co. Korea)에서 흡착실험을 수행하였다.

수중에 함유된 50 mg/L 고농도 구리 이온의 제거능력을 향상시키고자 3종류(아세트산나트륨, 구연산, 차아염소산나트륨)의 화학약품을 이용하여 shaking incubator에서 80 °C, 1 h의 운전조건으로 흡착제의 개질 반응을 수행하였다. 여기서 얻어진 흡착제를 필터를 사용하여 여과 후 중류수로 세척하였다. 또한, 세척공정에서 얻어진 시료를 120 °C에서 24 h 동안 건조 후 실험에 사용하였다.

그리고 탈착 실험은 개질된 밤나무에 탈착제(탄산나트륨, EDTA (Ethylene diamine tetraacetic acid), 염산, 질산)를 첨가하여 25 °C로 유지되는 shaking incubator (IS-971R, Jeitech Co. Korea)에서 30 min 동안 이루어졌다.

### 2.2. 분석방법

본 실험에서는 회분식 반응장치로서 Shaking incubator를 이용하였으며 일정한 시간 동안 생물흡착 반응을 수행한 후 시료를 채취하였다. 이때 채취된 시료는 원심분리기(Micro-12 Hanil, Korea)를 사용하여 고액분리 공정을 수행하였다. 또한 이때 얻어진 상등액은 0.45 μm micro filter (MFS, Japan)를 사용하여 여과하였으며, 325 nm 파장에서 Atomic Absorption Spectrometer (AAS-6200, Shimadzu, Japan)를 이용하여 시료의 구리 이온을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 기존의 미생물을 이용한 생물학적 중금속 처리기술과 차별화하여, 친환경소재인 목질계 바이오매스를 재활용한 중금속 제거기술에 대하여 고찰하였다. 이 실험에 사용된 목질계 바이오매스

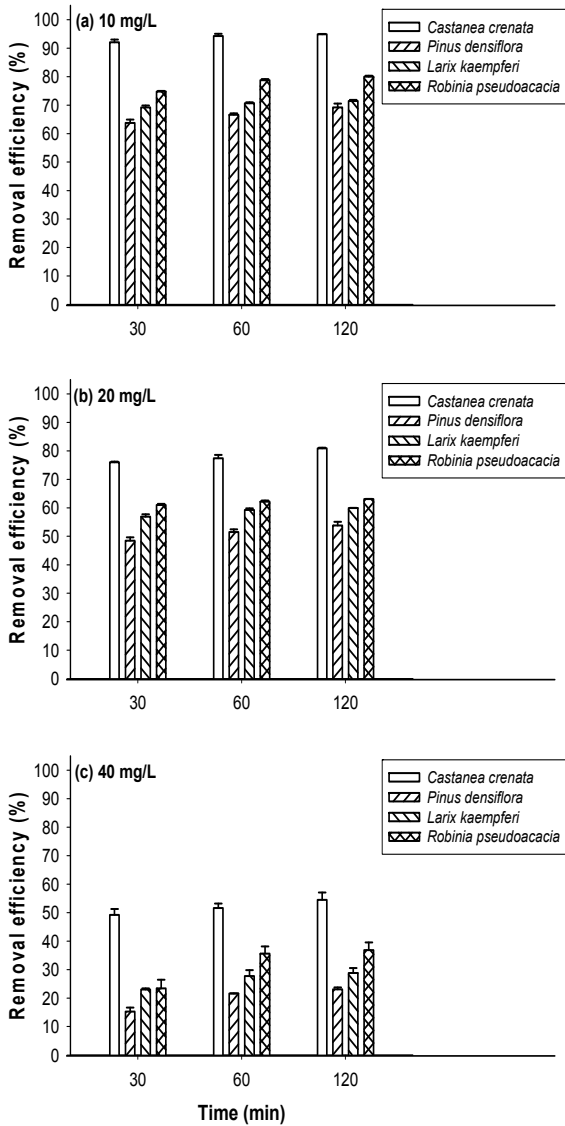


Figure 2. Removal of various copper concentrations by using four different wood waste. Experimental condition: 2 hours reaction time, 25 °C temperature, 0.1 g/ 100 mL biosorbent.

는 산림 조경을 위하여 목재의 가지치기에서 발생하는 목재 폐기물로서 수중에 함유된 구리 이온의 제거효율을 향상시키는데 사용하고자 하였다.

Figure 1에서는 수중에 함유된 5 mg/L 구리 이온을 효과적으로 제거하는 생물흡착제를 도출하고자, 목재 폐기물(밤나무, 소나무, 낙엽송, 아카시아)을 재활용하여 구리 이온의 제거효율에 대하여 고찰하였다. 이 실험에서는 4종류의 목재 폐기물을 사용하였으며, 입자 크기 변화 (43~63, 63~100, 100~125, 125~150 μm)에 의한 구리 이온의 처리능력을 파악한 결과, 모든 수중에서 입자크기가 적을수록 구리 제거효율이 높아짐을 알 수 있었다. 이러한 현상들은 생물 흡착제의 입자크기가 적을수록, 흡착제 비표면적이 높아져서 수중에 함유된 구리 흡착효율을 향상시킨 결과로 판단되었다. 또한, 43~63 μm 입자크기로 선별한 밤나무, 소나무, 낙엽송, 아카시아를 생물흡착제로 사용하였을 때 각각 99, 73, 79, 88%의 구리 제거효율을 나타내었다. 또한, 이 실험에

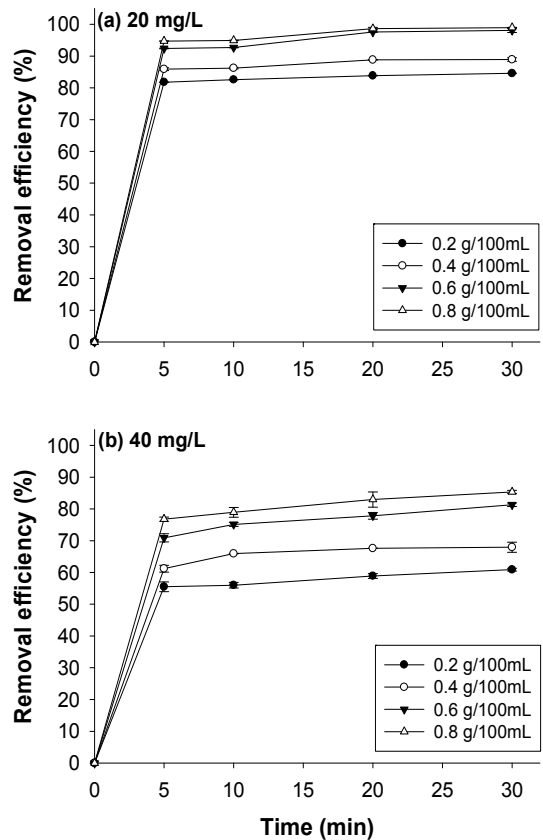


Figure 3. Effect of the biosorbent dosage on copper removal efficiency by *Castanea crenata*. Experimental condition: 30 minutes reaction time, 25 °C temperature.

서 밤나무를 사용하였을 경우, 소나무보다 26.3% 구리 제거효율이 증가됨을 확인하였다. 위의 실험 결과로부터, 5 mg/L 구리 이온의 제거효율을 향상시키기 위해서는 43~63 μm 입자 크기로 선별된 밤나무가 가장 효과적임을 알 수 있었다.

구리는 금속 세척, 종이, 판금, 비료 등 다양한 산업 폐기물에서 배출되며[3,4], 이러한 산업폐기물에서는 다양한 농도의 구리 이온이 배출되고 있다. 본 연구에서는 이러한 여러 가지 농도의 구리를 효과적으로 처리하고자, 목재 폐기물(밤나무, 소나무, 낙엽송, 아카시아)을 이용하여 구리 이온 농도 변화(10, 20, 40 mg/L)에 의한 제거효율을 고찰하였다. 10 mg/L의 구리 이온을 처리하고자 밤나무를 사용하였을 경우, 반응 초기인 30 min에서 높은 구리 제거효율을 나타내었으며, 120 min 반응 완료 후 95%의 매우 높은 구리 제거효율을 나타내었다(Figure 2 참조). 또한, 20 mg/L 구리 이온을 처리하고자 밤나무, 소나무, 낙엽송, 아카시아를 사용하여 120 min 동안 생물 흡착 반응이 이루어졌을 때, 각각 80, 53, 59, 63%의 제거효율을 구할 수 있었다. 또한, 40 mg/L 구리 이온을 제거하고자 밤나무를 사용하여 120 min 동안 흡착 반응을 수행시킨 결과 54%의 제거효율을 나타내었으며 소나무, 낙엽송, 아카시아를 이용한 경우에서는 각각 23, 29, 36%의 매우 낮은 제거효율을 구할 수 있었다. 위의 실험 결과들로부터, 목재 폐기물(밤나무, 소나무, 낙엽송, 아카시아) 중에서 구리 이온을 제거하는 능력이 우수한 최적의 생물 흡착제로서 밤나무를 도출하였다. 그러나 20과 40 mg/L 구리 이온을 제거하고자 밤나무를 사용하여 흡착 공정을 수행하였을 경우, 수

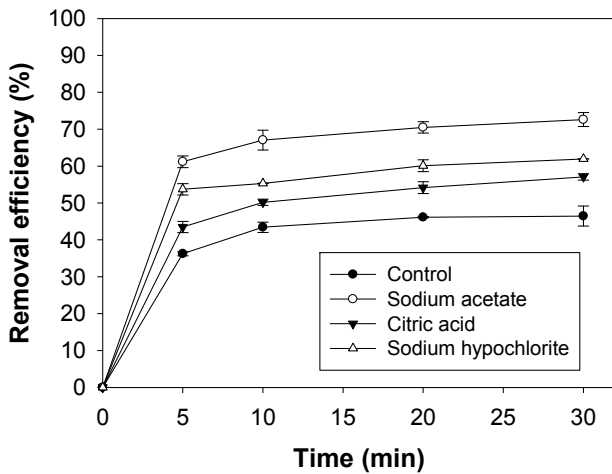


Figure 4. Removal of copper ions by modified *Castanea crenata*. Experimental condition : 50 mg/L copper ions, 30 minutes reaction time, 25 °C temperature, 0.1 g/ 100 mL biosorbent.

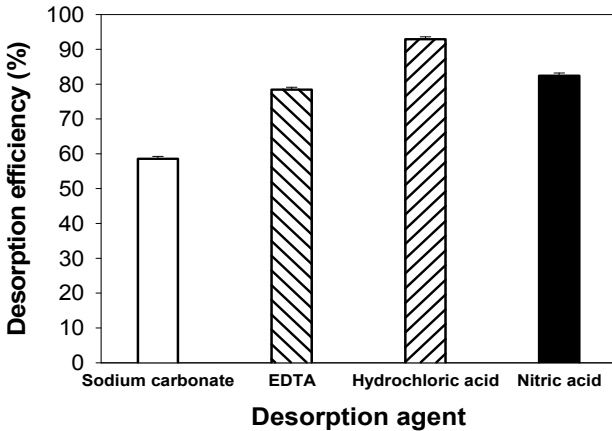


Figure 5. Effect of various desorption agents on copper desorption efficiency. Experimental condition : 30 minutes reaction time, 25 °C temperature, 0.1 g/ 100mL biosorbent.

중에 잔존하는 구리 이온의 처리가 필요하기 때문에 이를 최종적으로 해결하기 위한 추가적 방법이 필요함을 알 수 있었다.

수중에 함유된 20, 40 mg/L 구리 이온의 처리 능력을 크게 향상시키기 위하여 밤나무 주입 농도 변화(0.2, 0.4, 0.6, 0.8 g/100 mL)에 따른 제거 효율을 Figure 3에 나타내었다. 이 실험에서 밤나무 농도를 증가시킬수록 구리 제거효율이 매우 높아졌으며, 0.8 g/100 mL의 밤나무를 주입하여 30 min 흡착 반응이 이루어졌을 때 20, 40 mg/L 구리이온은 각각 99, 85%의 제거효율을 도출하였다. 따라서 밤나무 주입 농도를 증가시키므로써 수중에 잔존하는 구리 이온을 효과적으로 처리할 수 있음을 알 수 있었다.

Figure 4에 나타낸 것과 같이, 수중에 함유된 50 mg/L 구리 이온을 효과적으로 처리하고자, 밤나무에 3종류(아세트산나트륨, 구연산, 차아염소산나트륨)의 화학약품 사용에 의한 구리 제거효율에 대하여 고찰하였다. 1 M 아세트산나트륨으로 처리된 밤나무가 동일한 농도의 구연산과 차아염소산나트륨을 사용하는 것보다 높은 구리 제거효율을 나타내었다. 또한, 개질된 밤나무는 화학적 처리가 이루어지지 않은 밤

나무(control)와 비교하여 구리 제거효율이 26.2% 증가됨을 알 수 있었다. 또한, 아세트산나트륨으로 개질된 밤나무를 이용하여 5 min 흡착 반응을 이루어졌을 때 62% 제거효율을 보였으며 반응 시간이 증가할 수록 구리 이온의 제거능력이 향상되었으며, 30 min 반응이 수행되었을 때 73%의 가장 높은 구리 제거효율을 나타내었다. 한편, 소나무 수피를 흡착제로 사용하여 구리를 제거한 기존의 연구에서는 소나무 수피에 존재하는 카르복실산(RCOOH)이 구리 이온의 흡착에 관여하였다고 기술하였으며, 특히 수산화나트륨을 이용하여 전처리한 수피에서 구리 이온의 높은 흡착효율을 나타낸다고 발표하였다[16].

그리고 수처리 공정에서 화학적으로 개질된 흡착제를 재활용하기 위해서는 흡착된 구리 이온의 탈착 공정이 수행되어야 한다. 이를 위하여 본 실험에서는 1 M 아세트산나트륨으로 처리된 밤나무 흡착제의 효과적 구리 탈착을 위하여 4종류 탈착제(탄산나트륨, EDTA (Ethylene diamine tetraacetic acid), 염산, 질산)를 이용하여 탈착효율을 비교하였다. Figure 5에 나타낸 것과 같이, 개질된 밤나무를 사용하여 1 M 염산으로 30 min 동안 탈착 반응이 이루어졌을 때 93%의 가장 높은 탈착효율을 나타내었으며, 그 결과 최적의 탈착제로서 1 M의 염산을 도출하였다. 그리고 탈착된 밤나무를 이용하여 실제적으로 수처리 공정에 적용시키기 위해서는 구리 이온의 재생 흡착능력에 대한 연구가 추가적으로 이루어져야 할 것이다. 따라서 위의 실험에서 얻은 결과들로부터 수중에 함유된 5, 10, 20, 40, 50 mg/L의 구리 이온을 효과적으로 처리할 수 있었으며, 향후, 친환경 소재인 밤나무를 생물흡착제로 개발하는데 유용한 자료로 충분히 활용될 수 있을 것으로 판단되었다.

### 4. 결 론

본 실험에서는 폐목재(밤나무, 소나무, 낙엽송, 아카시아) 중에서 구리 제거 능력이 우수한 밤나무를 생물흡착제로 도출하였으며, 이 밤나무를 이용하여 수중에 함유된 5, 10, 20, 40 mg/L 구리 이온의 제거 효율을 향상시키고자 하였다. 5 mg/L 구리 이온의 제거를 위하여, 43~63 μm 입자 크기로 선별된 밤나무가 가장 효과적임을 알 수 있었다. 또한 밤나무 주입 농도를 증가하였을 때 구리 제거효율이 향상되었으며, 0.8 g/100 mL 밤나무가 30 min 동안 사용되었을 때 20, 40 mg/L 구리 이온의 제거효율은 각각 99, 85%를 나타내었다. 그리고 50 mg/L 구리 이온의 제거능력을 향상시키기 위하여 밤나무에 1 M 아세트산나트륨에 의한 화학적 처리가 필요함을 알 수 있었다. 한편, 개질된 밤나무를 재활용하기 위하여 최적의 탈착제로서 93%의 구리 탈착 효율을 나타낸 1 M 염산을 선정하였다. 따라서 이러한 실험 결과들은 생물흡착제로서 밤나무를 이용하여 수중에 함유된 구리 이온을 제거시키는 수처리 공정에 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

### 감 사

이 논문은 2013년도 세명대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행된 연구임.

### References

1. H-Y. Lee, C. Jeon, and S. S. Choi, Adsorption characteristics of heavy metal ions onto chemically modified rice husk and sawdust from Aqueous solutions, *Kor. J. Environ. Agric.*, **28**(2), 158-164

- (2009).
2. M. I. Martín, F. A. López, C. Pérez, A. López-Delgado, and F. J. Alguacil, Adsorption of heavy metals from Aqueous solutions with by-products of the steelmaking industry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **80**, 1223-1229 (2005).
  3. K. K. Panday, G. Prasad, and V. N. Singh, Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash, *Water Res.*, **19**(7), 869-873 (1985).
  4. K. K. Panday, G. Prasad, and V. N. Singh, Use of wollastonite for the treatment of Copper(II) rich effluents, *Water Air Soil Poll.*, **27**(3-4), 287-296 (1986).
  5. F. N. Acar and Z. Eren, Removal of Cu(II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, **B137**, 909-914 (2006).
  6. M. Bilal, J. A. Shah, T. Ashfaq, S. M. H. Gardazi, A. A. Tahir, A. Pervez, H. Haroon, and Q. Mahmood, Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review, *J. Hazard. Mater.*, **263**, 322-333 (2013).
  7. Z. Aksu, F. Gönen, and Z. Demircan, Biosorption of chromium(VI) ions by Mowital<sup>®</sup>B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon, *Proc. Biochem.* **38**, 175-186 (2002).
  8. H. Lalhruaitluanga, K. Jayaram, M. N. V. Prasad, and K. K. Kumar, Lead(II) adsorption from aqueous solution by raw and activated charcoals of *Melocanna baccifera* Roxburgh (bamboo)-A comparative study, *J. Hazard. Mater.*, **175**, 311-318 (2010).
  9. T.-S. Shin, B.-S. Lim, S.-W. Lee, K.-G. Rhu, S.-K. Jeong, and K.-Y. Kim, Effect of immobilization of method in the biosorption and desorption of lead by algae, *Chlorella pyrenoidosa*, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **31**(8), 663-672 (2009).
  10. L. Norton, K. Baskaran, and T. McKenzie, Biosorption of Zinc from aqueous solutions using biosolids, *Advances in Environ. Research*, **8**, 629-635 (2004).
  11. M. Iqbal and R.G.J. Edyvean, Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Miner. Eng.*, **17**, 217-223 (2004).
  12. A. Selatnia, A. Boukazoula, N. Kechid, M. Z. Bakhti, A. Chergui, and Y. Kerchich, Biosorption of lead(II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Biochemical Eng. J.*, **19**, 127-135 (2004).
  13. Y. H. Kim, J. Y. Park, Y. J. Yoo, and J. W. Kwak, Removal of lead using xanthated marine brown alga, *Undaria pinnatifida*, *Proc. Biochem.* **34**, 647-652 (1999).
  14. B. Yu., Y. Zhang, A. Shukla, S. S. Shukla, and K. L. Dorris, The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of copper, *J. Hazard. Mater.*, **B80**, 33-42 (2000).
  15. C. Jeon, Removal of copper using rice hulls, *J. Industrial and Eng. Chem.* **17**(3), 517-520 (2007).
  16. S.-K. Park, H.-N. Kim, and Y.-K. Kim, Efficiency of Cu(II) adsorption by chemical modification of pine bark, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **29**(8), 930-937 (2007).