

樹皮에 의한 重金屬 吸着效果

I. 樹皮를 이용한 廢水中 Fe^{++} 과 Ni^{++} 의 除去 效果

金京直*·白起鉉*

(1986년 3월 10일 접수)

The Effects of Bark on Heavy Metal Adsorption

I. The Effects of Pine and Oak Barks on Adsorption of Fe^{++} and Ni^{++} in Wastewater

Kyung-Jig Kim* and Ki-Hyon Paik*

Abstract

The objective of this study was to investigate the physical and chemical factors of *Pinus densiflora* SIEB. et ZUCC. and *Quercus mongolica* Fisher barks affecting on the adsorption of heavy metals.

The results obtained can be summarized as follows:

1. With decreasing the particle size of bark, the adsorption rate of two heavy metal ions were increased. In case of using same particle size, the adsorption of Fe^{++} , and Ni^{++} by *Quercus* bark showed higher than by *Pinus* bark.
2. The effect of untreated bark on the adsorption of heavy metal was more or less 5% higher than that of HCHO-treated bark in both species. But the color absorbances of the filtrates from HCHO-treated *Pinus* and *Quercus* barks were 5.8 and 11.8 times smaller than those of the filtrate from untreated *Pinus* and *Quercus* barks, respectively.
3. The maximum adsorption of Fe^{++} , and Ni^{++} by bark was shown after 30 min. of the reaction.
4. With increasing the concentration of heavy metal, the amount of adsorption by bark was increased, but the adsorption ratio were decreased.
5. The maximum adsorption of Fe^{++} , and Ni^{++} appeared at final pH of 4~5, and pH of 3.6~4.0 in filtrate, respectively.
6. With increasing the bark weight per a given heavy metal solution, the adsorption ratio were increased, but the amount of adsorption per gram of bark was the highest on the reaction with 2g of bark in a economical sense showing the amount of adsorption of 21mg Fe^{++}/g and 7mg Ni^{++}/g of *Pinus* bark, 36mg Fe^{++}/g and 9mg Ni^{++}/g of *Quercus* bark, respectively.

*高麗大學校 農科大學 (College of Agriculture, Korea University, Seoul)

緒 論

廢棄物에 含有된 重金屬을 除去하기 爲한 여러가지 材料와 方法들이 發表되고 있으나 대부분의 경우 處理 費用 및 效果面에서 經濟성이 낮으므로 實用化하기 힘든 實情이다.

最近에는 水質汚染의 主要原因인 重金屬을 除去시키는 低廉한 物質로서 農林副産物의 利用이 주목을 끌고 있다. 이에 林産分野에서도 樹皮에 관심을 갖게 되었는데 그 理由는 木材體積의 약 10~20%에 相當하는 大量的 樹皮가 經濟的인 利用方途를 找지 못한 채 木材 工業의 廢棄物로 버려진다는 점과 工場敷地가 樹皮를 쌓아 두는 것에 使用됨으로 生産活動面積의 相對的 縮小과 樹皮 處理에 必要한 막대한 勞動力의 增加로 생기는 經濟的 損失이다. 이러한 問題와 더불어 樹皮는 正當적인 經濟的 位置와 單축할 만한 商業的인 加工을 必要로 하는 木材副産物이라는 觀點에서 樹皮의 合理的인 利用이 要求되고 있다.

Randall等(1974)⁽¹⁾은 탄닌 成分을 含有한 땅콩 겉껍질이 Hg^{++} 을 吸着한다는 것에 착안하여 樹皮로 重金屬을 選擇의 所以로 除去시키는데 成功하였다. 또한 Fujii와 Shioya(1985)⁽²⁾는 海水에서 尿酸을 樹皮에 吸着 回收하여 再活用하는 研究를 進行하고 있다.

樹皮가 重金屬을 吸着하는 메카니즘은 Randall等(1974)⁽¹⁾에 따르면 樹皮의 成分인 탄닌化合物에 含有된 phenolic group의 水酸基가 2個의 H^+ 을 放出하고 그 位置에 2價의 金屬 陽이온이 結合하는 이온交換方法으로 推定되고 있다. 그러나 樹皮가 물과 접촉하면 樹皮에 着色된 物質이 흘러 나와서 水質汚染을 惹起시키므로 Randall等(1976)⁽³⁾은 樹皮를 酸性域에서 formaldehyde로 處理하여 色素物質을 重合 혹은 沈澱시켜 色の 放出을 막는 方法을 報告하였다.

樹皮가 重金屬을 吸着하는데 重要한 因子로는 樹種, 탄닌量, pH, 溫度, 處理時間, 樹皮 粒子의 크기, 重金屬의 種類 等이다. Susuma와 Hirotsugu(1978)^(4,5,6)에 따르면 樹種에 差異는 있으나 一般的으로 闊葉樹보다 針葉樹의 樹皮가 重金屬 除去率이 높으며 樹皮의 吸着 容量은 탄닌含量에 左右된다. 또한 廢水中의 Cu^{++} 과 Cd^{++} 은 樹皮와 反應前 pH(initial pH)가 5~6에서 最大로 吸着되며 溫度가 上昇함에 따라 Cu^{++} 의 除去量은 減少하나 Cd^{++} 의 除去量은 變動이 無하다고 報告하였다. Randall(1975)⁽⁷⁾等은 廢水中의 Cu^{++} 은 樹皮와 反應劑의 pH가 5~7에서 가장 效果의 所以로 除去되며 pH 7 以上에서는 $Cu(OH)_2$ 로 沈澱이 된다고 發表하였다. 그러나 現在까지의 報告로는 樹皮가 重金屬을 除去하는 因

子들에 關하여 多角的이고 깊이있는 研究結果는 아직 不足한 實情이다.

따라서 本 研究는 重金屬 除去에 影響을 미치는 樹皮 自體의 物理的 因子와 化學的 因子의 效果를 究明코저 하였다.

本報에서는 一次的으로 소나무와 신갈나무 樹皮가 Ni^{++} 과 Fe^{++} 을 吸着하는 影響因子의 效果에 關하여 報告코저 한다.

材料 및 方法

1. 供試材料

本 實驗에 使用된 試料는 28~32년에 屬하는 소나무 (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.)와 신갈나무 (*Quercus mongolica* Fisher)의 樹皮로서 高麗大學校 演習林(楊平)에서 各各 3本씩 伐採·調製하였다. 調製된 樹皮의 一部는 樹皮內 着色物質을 除去하기 爲하여 formaldehyde로 前處理하여 利用하였으며(Randall, 1977)⁽⁸⁾ 나머지는 比較 實驗을 爲하여 前處理없이 使用하였다.

2. 實驗方法

粒子크기에 따른 吸着量을 比較하기 爲하여 250ml 삼각플라스크에 未處理樹皮를 각 20~40, 40~60, 60~80 mesh別로 1g씩을 넣고, 100ppm Fe^{++} 과 Ni^{++} 용액을 100ml 加하여 1시간동안 盡攪시켰다. 진탕이 끝난 試料를 즉시 濾過紙(Whatman No. 2)로 여과시킨 後 여과수를 50ml 비이커에 받아서 原子吸光分析機(SP 192 Atomic Absorption Spectrophotometer)로 定量하였다.

未處理樹皮와 formaldehyde處理樹皮의 吸着效果 比較는 40~60mesh 未處理樹皮와 HCHO處理樹皮 각 1g과 100ppm Fe^{++} 과 Ni^{++} 용액 100ml를 1시간동안 反應시킨 後 定量하였다.

反應時間에 따른 吸着量의 差異를 究明하기 爲하여 40~60mesh HCHO處理樹皮 1g과 100ppm Fe^{++} 과 Ni^{++} 용액 100ml를 10, 30, 60분동안 反應시킨 後 定量하였으며 濃도에 따른 吸着量 測定은 40~60mesh의 HCHO處理한 樹皮 1g과 10, 25, 50, 100, 200ppm Fe^{++} 과 Ni^{++} 용액 100ml를 1시간동안 反應시킨 後 定量하였다.

樹皮의 量에 따른 吸着量은 40~60mesh의 HCHO處理樹皮 1, 2, 3, 4g과 100ppm Fe^{++} 과 Ni^{++} 용액 100ml를 1시간동안 反應시킨 後 定量하였으며, pH에 따른 吸着量 測定은 40~60mesh HCHO處理樹皮 1g과 0.1N 또는 1N NaOH와 HCl로 pH를 調定한 100ppm Fe^{++} 과 Ni^{++} 용액 100ml를 1時間동안 反應시킨 後 定量하

였다.

各 實驗의 分析結果는 三回 反復值의 平均値이다.

結果 및 考察

1. 樹皮의 粒子 크기에 따른 吸着效果

소나무와 신갈나무 樹皮의 粒子 크기에 따른 Fe^{++} 과 Ni^{++} 의 吸着效果는 Fig. 1과 같다.

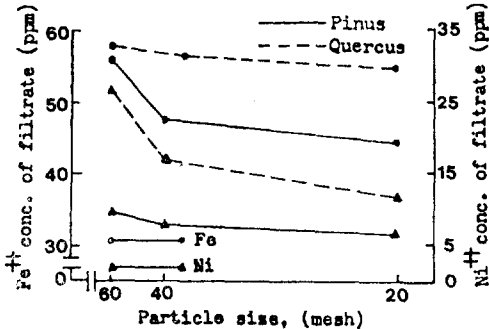


Fig. 1. Effect of particle size on adsorption of heavy metals

樹皮의 粒子가 작을수록 吸着效果가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 樹種에 關係없이 60~80mesh의 樹皮가 Ni^{++} 과 Fe^{++} 을 가장 많이 吸着하였는데 이러한 現象은 樹皮 粒子가 작을수록 樹皮의 表面積이 넓기 때문에 重金屬이 樹皮의 Polyphenolic 物質과 化學的으로 反應할 機會가 증가하는데 基因한다고 思料된다. Poonawala等(1976)⁽⁹⁾도 소나무 樹皮와 땅콩 殼 皮에서도 이와 비슷한 結果를 報告하였다.

두 樹種 共히 各 重金屬에 따라 吸着量은 差異가 있다. 60~80mesh인 소나무 樹皮의 吸着率은 Fe^{++} 이 56.0%, Ni^{++} 은 9.9%이며, 신갈나무 樹皮의 吸着率은 Fe^{++} 은 57.9%, Ni^{++} 은 27.1%이다. 즉 樹種에 關係없이 Fe^{++} 이 Ni^{++} 보다 樹皮에 더 잘 吸着된다. 또한 신갈나무 樹皮가 소나무 樹皮보다 더 많은 重金屬을 吸着한다. Susumu와 Hirotsugu(1978)⁽⁴⁾에 따르면 一般的으로 針葉樹가 闊葉樹 樹皮보다 重金屬을 더 잘 吸着한다고 하였으나 樹種間에 多樣한 差異가 있는 것으로 보인다. 金과白(1986)⁽¹⁰⁾에 따르면 Cu^{++} 과 Cd^{++} 의 경우 40 mesh까지는 소나무 樹皮가 重金屬 吸着率이 높았으나 60mesh 以下에서는 오히려 신갈나무 樹皮가 더 낮은 結果로 나타난 例도 있다. 이와같이 樹種, 粒子의 크기 및 重金屬의 種類에 따라 吸着量의 差異가 현저히 나타난다. 그러나, 一般的으로 볼때 작은 粒子일수록 吸着量이 增加하는 것은 分明하다.

2. 未處理樹皮와 HCHO處理樹皮의 吸着效果 比較

소나무와 신갈나무의 未處理樹皮와 HCHO로 前處理한 樹皮에 의해 除去된 重金屬 量의 比較는 Fig. 2와 같다.

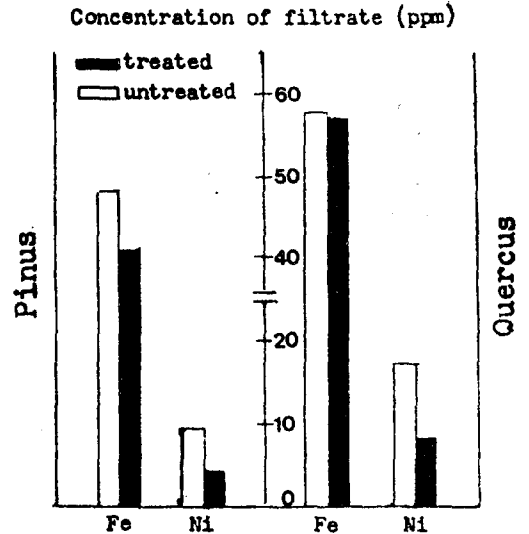


Fig. 2. Comparison between untreated bark and formaldehyde-treated bark in adsorption of heavy metals

Fig. 2에서와 같이 未處理樹皮와 HCHO處理樹皮는 重金屬 吸着效果가 거의 同一하거나 혹은 前者가 約 5%정도 높은 경향을 나타내고 있다. Randall等(1975)⁽¹⁷⁾도 未處理 땅콩 殼 皮와 HCHO로 處理한 땅콩 殼 皮의 吸着效果는 前者의 除去率이 높다고 發表하였는데 이러한 理由는 樹皮가 HCHO와 酸으로 處理되던 phenolic group에서 縮合反應이 일어나 金屬이온과 反應하여 吸着시킬 수 있는 phenolic group의 水酸基가 감소하는데 起因한다고 思料된다.

Table 1은 未處理樹皮와 HCHO處理樹皮가 重金屬을 吸着한 後의 濾過水의 色을 比較한 것이다. 濾過水의 色 比較는 比色表를 使用하였는데, 소나무 未處理樹皮의 濾過水는 336, Yellow Ochre Deep, 신갈나무 未處理樹皮의 濾過水는 240, Yellow Ochre로 신갈나무보다 소나무에서 약간 진한 色이 流出된다. 그러나, HCHO處理한 樹皮의 濾過水는 樹種에 關係없이 無色을 나타내고 있다. 分光光度計(Model 200-20 Spectrophotometer, Hitachi Co.)를 使用하여 波長 500nm에서 測定한 結果, HCHO處理樹皮의 濾過水는 未處理樹皮의 濾過水보다 소나무 樹皮는 5.8배, 신갈나무 樹皮는 1.8배정도 낮은 吸收值로 나타났다. 이것은 樹皮에서 빠져는 色의 濃도가 未處理樹皮의 濾過水가 HCHO處

Table 1. Comparison of water-soluble color from untreated and formaldehyde-treated bark samples

Bark	Color of filtrate	Absorbance (A) of filtrate at 500 nm	pH of filtrate	
			A(untreated)/A(treated)	
Pinus densiflora	336, Yellow Ochre Deep	0.104		5.25
HCHO-treated Pinus densiflora	Colorless	0.018	5.8	3.80
Quercus mongolica	240, Yellow Ochre	0.154		4.92
HCHO-treated Quercus mongolica	Colorless	0.013	11.8	3.49

理樹皮의 濾過水보다 5.8~11.8倍 높다는 것을 意味한다. red oak의 HCHO處理樹皮가 未處理樹皮보다 23倍, western hemlock은 61倍정도 낮은 吸收値를 갖는다고 Randall等(1976)⁽⁹⁾은 報告하였다.

소나무와 신갈나무 樹皮는 共히 HCHO處理樹皮의 濾過水가 未處理樹皮의 濾過水보다 pH가 1.5정도 減少하였다. 이는 前處理 過程에서의 酸이 殘存하기 때문이라고 思料된다.

以上에서 樹皮가 重金屬 除去劑로서 使用될 때에는 樹皮의 着色化合物이 流出되어 水質汚染을 惹起시키게 됨으로, 約 5%정도의 除去效果가 減少하더라도 HCHO로 前處理하여 使用하는 것이 바람직하다고 思料된다.

3. 反應時間에 따른 吸着效果

HCHO로 處理한 소나무와 신갈나무 樹皮의 反應時間에 따른 金屬이온 吸着量은 Fig. 3과 같다.

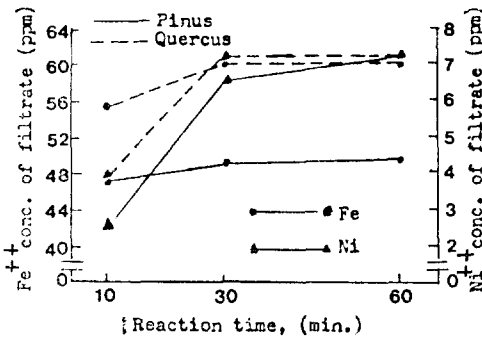


Fig. 3. Effect of the reaction time on adsorption of heavy metals

Fe⁺⁺과 Ni⁺⁺의 吸着은 30分동안 反應시켰을 때에 소나무 樹皮는 각각 49%, 7%를, 신갈나무 樹皮는 60% 7%의 最大吸着率을 나타냈으며, 30分以上 反應시켜도 吸着量은 더 이상 增加하지 않았다. 신갈나무 樹皮가 소나무 樹皮보다 더 짧은 反應時間內에 最大吸着率에

達하며, Fe⁺⁺은 소나무 樹皮의 경우 反應時間을 연장시키더라도 吸着率의 增加는 微微하다.

4. 濃도에 따른 吸着效果

重金屬 溶液의 濃도에 따른 소나무와 신갈나무 HCHO處理樹皮의 吸着效果는 Fig. 4와 같다.

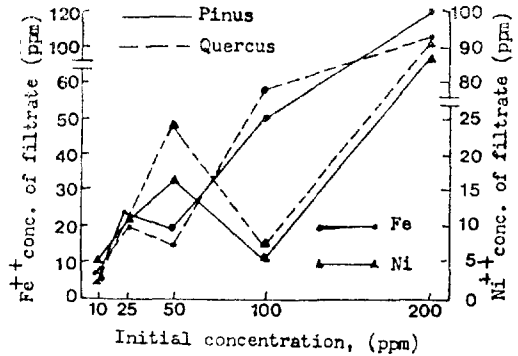


Fig. 4. Adsorption effect in the different concentration.

소나무와 신갈나무 樹皮는 金屬이온의 濃도가 增加할수록 重金屬 吸着量이 增加하는 반면에 최초의 溶液에 첨가한 濃도와 吸着된 量과의 比인 吸着率은 減少하는 경향을 나타내고 있다. 이는 Sabadell과 Krack(1975)⁽¹¹⁾의 報告나 Cd⁺⁺와 Cu⁺⁺의 濃도에 따른 吸着率을 比較한 金과白(1986)⁽¹⁰⁾의 結果와도 비슷한 경향을 나타내고 있다.

樹皮의 最大 吸着率은 低濃度の 重金屬 溶液에서 나타나는데, 25ppm Fe⁺⁺과 Ni⁺⁺ 溶液에서 소나무 樹皮는 86%, 46%이며, 신갈나무 樹皮는 각각 80%, 44%를 吸着하였다.

이미 전술한 바와같이 金屬이온 濃도가 增加하면 吸着率도 增加하나 Fe⁺⁺ 50ppm, Ni⁺⁺ 100ppm에서 일시적으로 吸着率이 減少하였다. 이러한 현상은 좀더 규명해야될 문제라고 본다.

5. pH變化에 따른 吸着效果

소나무와 신갈나무의 樹皮가 重金屬 溶浸의 pH변화에 따른 吸着效果는 Fig. 5와 같다.

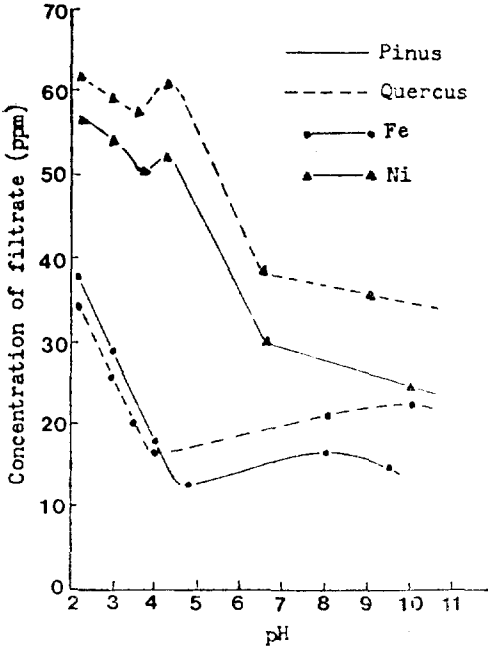


Fig. 5. Effect of different pH on adsorption of heavy metals

各 金屬의 最大吸着 pH는 樹種에 따라 큰 差異가 없다. Fe⁺⁺는 樹皮와 反應後의 여과액의 pH가 4~4.9, Ni⁺⁺는 pH 3.6~3.8에서 最大吸着 效果를 나타냈으며, 吸着率은 Fe⁺⁺이 84~87%, Ni⁺⁺는 43~50% 였다.

Kumar와 Dara(1982)⁽¹²⁾ 및 Randall(1976)⁽³⁾ 등은 重金屬 吸着 最適 pH는 中性域이라고 하였으나 本 實驗에서는 酸性域에서 나타났다. 이것은 前者의 경우 廢水와 樹皮를 反應시키기 전의 pH(initial pH)를 측정 한 結果이고 本 實驗에서는 樹皮와 反應시킨 후의 여과액의 pH(final pH)로 나타내었기 때문에 差異가 있다.

各 金屬이 弱酸性이나 中性域에서 最大吸着이 일어나는 理由를 Randall等(1976)⁽³⁾은 樹皮는 酸性型의 이온交換劑로 作用함으로 酸性狀態에서는 水溶液중에 H⁺이 飽和狀態를 이루고 있어 phenolic group의 水酸基에서 H⁺이 水溶液속으로 離脫되지 않기 때문에 重金屬 吸着反應이 거의 일어나지 않고, 中性狀態에서는 水酸基의 H⁺이 水溶液속으로 最大한 放出되어 樹皮가 重金屬 이온들과 最大吸着容量을 나타내는 것이라고 說明하였다.

그러나, Fig. 5에서와 같이 알카리 領域에서도 重金屬 除去率이 높게 나타나는데, 이것은 metal-organic complex形成과 Fe(OH)₂로 沈澱되어 나타나는 現象이다(Davis & Leckie,1978)⁽¹³⁾.

6. 樹皮의 量에 따른 吸着效果

一定한 量의 重金屬溶液에 소나무와 신갈나무 樹皮의 量을 變化시킴에 따른 重金屬 吸着效果는 Fig. 6과 같다.

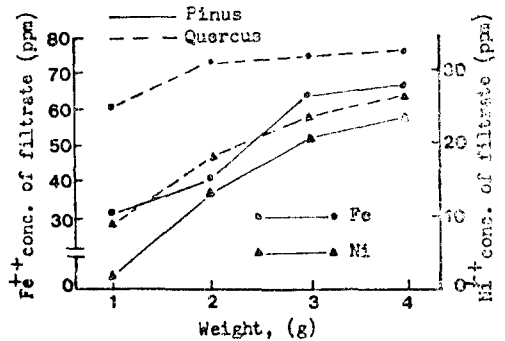


Fig. 6. Effect of bark weight on adsorption of heavy metals

樹皮의 量이 增加할수록 重金屬의 除去量도 增加한다. 溶液과 樹皮의 比가 4g/100ml에 소나무 樹皮가 反應하면 Fe⁺⁺는 66%, Ni⁺⁺는 24%의 吸着率을 나타내고 신갈나무 樹皮의 경우는 Fe⁺⁺는 76%, Ni⁺⁺는 26%의 吸着率을 나타냈다. 두 樹種의 樹皮와 重金屬에 관계없이 4g/100ml의 樹皮가 反應하였을 때의 吸着率이 1g/100ml의 樹皮가 反應하였을 때의 吸着率보다 約 20~30% 높게 나타났다.

그러나 單位 무게당 전체吸着量을 比較하면 소나무의 경우 最大吸着은 2g의 樹皮사용시로서 Fe⁺⁺이 21mg/g, Ni⁺⁺이 7mg/g를 나타냈으며 신갈나무는 Fe⁺⁺을 36mg/g, Ni⁺⁺을 9mg/g 각각 吸着하였다. 그러므로 經濟性을 고려한다면 100ppm/l의 Fe⁺⁺ 및 Ni⁺⁺용액은 2g의 樹皮로 吸着시키는 것이 가장 좋다. 이와같이 樹皮의 量이 增加한만큼 比例的으로 重金屬의 吸着率이 增加하지 않는 理由는 環元性 水酸基에 의한 phenolic groups의 重合때문으로 思料된다.

要 約

本 研究는 소나무 樹皮와 신갈나무 樹皮가 重金屬 이온들을 吸着하는데 影響하는 物理的·化學的 因子를 究明하기 위한 目的으로 遂行되었다.

本 研究에서 얻은 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 두 樹種 共히 樹皮粒子가 작을수록 吸着率이 增加한다. 同一한 mesh에서 Fe^{++} 과 Ni^{++} 의 吸着은 신갈나무 樹皮가 良好하였다.

2. 두 樹種 共히 未處理樹皮의 吸着效果가 HCHO處理樹皮보다 同一하거나, 約 5% 높게 나타났다. 그러나, 樹皮에서 流出되는 色의 濃도가 소나무 樹皮는 5.8 倍, 신갈나무 樹皮는 11.8 倍 정도 未處理樹皮의 濾過水가 높았다.

3. Fe^{++} 과 Ni^{++} 은 30分동안 反應할 때 最大吸着을 나타내며, 그 以上 反應시켜도 吸着量의 變化는 거의 없었다.

4. 重金屬 溶液의 濃도가 增加함에 따라 總吸着量은 增加하나, 吸着率은 減少한다.

5. Fe^{++} 은 樹皮와 反應한 後의 여과액의 pH가 4~5, Ni^{++} 은 pH 3.6~4.0에서 最大吸着을 나타냈다.

6. 樹種과 重金屬에 關係없이 樹皮量이 많을수록 높은 吸着率을 나타내고 있다. 그러나 單位 무게當 吸着量은 樹皮 2g 使用시가 가장 經濟的이며 Fe^{++} 는 신갈나무에서 36mg/1g, 소나무에서 21mg/g 이 吸着되었으며, Ni^{++} 은 9mg/1g과 7mg/1g이 各各 吸着되었다.

參 考 文 獻

1. Randall J.M., Bermann R.L., and Waiss Jr. A. C.: Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions. *For. Prod. J.*, **24**(9), 80~84(1974).

2. Fujii M., and Shioya S.Z.: Nitric acid-formaldehyde treated coniferous barks as recovering agents of uranium from sea water. *ISWPC*, **9** 7~98(1985).

3. Randall J.M., Hautala E., and Waiss Jr. A.A.: Modified barks as scavengers for heavy metal ions. *For. Prod. J.*, **26**(8), 46~50(1976).

4. Susumu J., and Hirotsugu O.: Adsorption of heavy metal by bark. (I). Adsorption properties of various barks. *Shimane Daigaku Kenku Hokoku*, **12**, 102~108(1978).

5. Susumu J., and Hirotsugu O.: Adsorption of

heavy metal by bark. (II). Mechanism of adsorption of heavy metal by bark. *Shimane Daigaku Nogakubu Kenkyu Hokoku*, **12**, 109~113(1978).

6. Susumu J., and Hirotsugu O.: Adsorption of heavy metal by bark. (III). Removal of copper (II) from a polluted river. *Shimane Daigaku Nogakubu Kenkyu Hokoku*, **12**, 114~116(1978).

7. Randall J. M., Reuter F.W., and Waiss Jr., A. C.: Removal of cupric ion from solution by contact with peanut skins. *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1563~1571(1975).

8. Randall J.M.: Variations in effectiveness of barks as scavengers for heavy metal ions. *For. Prod. J.*, **27**(11), 51~55(1977).

9. Poonawala N.A., Lightsey G.R., and Henderson R.W.: Removal of heavy metals from wastewater and sludge by adsorption onto solid wastes. *Proc. 2nd National Conf. on Complete Water Reuse*, Chicago, May 4~8, 241~254(1975).

10. Kim K.J., and Paik K.H.: The effects of Pine and Oak barks on adsorption of Cu^{++} and Cd^{++} in wastewater. *Mogjae-gonghak*, **14**, in the press (1986).

11. Sabadell J.E., and Krack R.J.: 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(1975).

12. Kumar P., and Dara S.S.: Utilization of agriculture wastes for decontaminating industrial/domestic wastewaters from toxic metals. *Agric. Wastes*, **4**, 213~223(1982).

13. Davis J.A., and Leckie J.O.: Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1309~1315(1978).