

밤 껍질에 의한 중금속 흡착에 관한 연구

†신성익·차월석·¹서진종·²김종수

조선대학교 공과대학 화학공학과, ¹광주광역시 보건환경연구원, ²익산대학 화학공학과
(접수 : 1998. 9. 5., 게재승인 : 1999. 4. 2.)

A Study on the Adsorption of Heavy Metals by Chestnut Shell

Sung-Euy Shin†, Wol-Suk Cha, Jin-Jong Seo¹, and Jong-Soo Kim²

Dept of Chem. Eng., College of Eng., Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

¹Health and Environment Institute, Kwangju 502-240, Korea

²Dept. of Chem. Eng., Iksan National College, Iksan, Chonbuk 570-752, Korea

(Received : 1998. 9. 5., Accepted : 1999. 4. 2.)

The study was conducted for the efficient utilization of biomaterials such as Chestnut shell which was wasted tremendously as an agricultural by-products. This biomaterials were examined for their removal rate of heavy metal ions as adsorbents in wastewater by batch adsorption experiments. In this experiment, the heavy metal ions used were Cd²⁺, Fe²⁺, Cr⁶⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ and Pb²⁺. The range of time for the removal rates of heavy metal ions were observed about 10 min. The range of high pH for the removal rates of Cd²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ and Pb²⁺ were observed 7.0 - 9.0. The range of high pH for the removal rate of Cr⁶⁺ was observed 2. In the case of raw chestnut shell, the removal rates of Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ and Pb²⁺ were above 70 percent. The removal rates of heavy metals in formaline pretreated chestnut shells except Cd²⁺ were above 50 percent and in phosphorylating chestnut shells except Cr⁶⁺ were above 60 percent. Chestnut shells pretreated by formaline and phosphorylating were not so good enough for improvement of removal rates with pH change in mixed heavy metal solution.

Key Words : chestnut shell, removal rate of heavy metal ions, time, pH

서론

산업이 발전함에 따라 도시화와 물질 및 생활용품의 대량생산 등으로 인한 폐기물의 증가 그리고 산업 폐수의 증가로 오염물질의 종류도 다양해지고 있으며, 특히 폐수 중의 중금속 성분은 생체 내에 유입될 경우 체내에 축적될 뿐만 아니라, 인간의 생존을 위협하는 공해 물질이므로 이와 같은 중금속 성분을 보다 경제적이고 효율적인 처리 방법의 개발을 위하여 많은 노력을 하고 있다. 일반적으로 유해 중금속 성분을 제거하는 방법으로는 응집 침전법, 활성탄 흡착법 및 이온교환수지법 등을 적용하고 있으며(1), 최근에는 동, 식물질(생물질) 재료를 흡착제로 이용하여 폐수 중에 함유되어 있는 중금속류를 제거하는 실험이 연구 개발되고 있다(2-15). Miyamoto(2) 등은 천연 양모를 먼저 가용성 Keratine을 가교 시켜 입상 gel을 만든 결과 천연 양모보다 Hg²⁺ 포집이 현저히 우수하다고 하였다. Randall(3-5) 등은 수피 및 땅콩껍질을 이용한 중금속 이온의 제거를 검토하였으며, 땅콩껍질의 경우 포르말린으로 처리하였을 때 미처리의 것

에 비하여 중금속 흡착제로서 더욱 효과적이었다고 보고하였다. Kumar와 Dara(6)는 건조 분쇄한 양과 껍질을 포르말린 처리를 한 후에 폐수 중의 여러 가지 중금속 이온의 제거에 대한 실험을 하였으며, Larsen과 Schierup(7)은 분말 상의 벚짚을 이용하여 중금속 이온의 제거를 검토한 결과, 벚짚의 흡착능은 활성탄 보다는 약하지만 톱밥(소나무)보다 우수할 뿐만 아니라, 중금속이 흡착된 벚짚을 묶은 염산으로 세정시키면 5회 정도 재 사용할 수 있다고 보고하였다. Kimura(8-10) 등은 녹차 잎을 이용하여 흡착실험을 행한 결과, 녹차 잎에 포함된 탄닌 성분들이 금속 이온과 착염을 형성하거나, 화학 흡착에 의해 수중으로부터 중금속류를 포집제거하는 능력이 있음을 밝혔다. 국내에서도 생물질 재료를 이용한 폐수 처리에 관한 많은 관심을 가지고 연구가 이루어졌으며(11-13), 새우 껍질에서 Chitin을 추출, 이것을 다시 화학적 처리하여 Chitosan으로 바꾸고, 이것을 응집제로 조제하여 폐수 내의 중금속을 흡착 제거하는 연구도 이루어졌다(14).

또한 최근 중금속 흡착제로서 조(15-18) 등은 연탄재를 이용한 중금속 폐수 처리에 관하여 연구하였고, 이(19)는 가교 Chitosan 계 킬레이트 고분자의 금속 이온 흡착 특성을, 신(20, 21) 등은 중금속 이온 흡착 분리를 위한 킬레이트 수지의 합성과 특성을 연구하였다.

이와 같이 합성수지계 및 천연 원료 등을 이용한 중금속 흡착 응집에 관한 연구가 다양하게 진행되고 있다.

† Corresponding Author · Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea
Tel : 062-230-7151. Fax : 062-232-2474
e-mail : SESHIN@mail.chosun.ac.kr

본 연구에서는 폐자원을 이용하려는 일환으로 농산물의 부산물로 다량 폐기되고 있는 생물질 재료 중 밤껍질을 이용하여 폐수 중의 중금속 흡착경향성을 실험 검토하였다

실험 재료 및 방법

재료 및 기기

밤(*Castanea crenata* SIEB.et Zucc)은 전남 보성에서 10월경 수확한 것을 구입하여 알맹이는 제거하고 껍질을 자연건조 시킨 후 믹서기로 60 mesh 정도로 분쇄하여 사용하였다. 시약으로 sodium pyrophosphate(99.0%, GR)은 약리화학(주)제품을, formahn(35%, GR), sodium hydroxide(99.5%, GR), sulfuric acid(95%, GR), n,n-dimethylformamide(99.5%, GR), ammonia solution (28%, GR), acetic acid(99.7%, GR), 중금속표준용액(chromium : $K_2Cr_2O_7$ in 0.02N-HCl, copper : $CuCl_2$ in 1N-HCl, cadmium : $CdCl_2$ in 1N-HCl, lead : $Pb(NO_3)_2$ in 1N-HNO₃, manganese : $MnCl_2$ in 1N-HCl, iron : $FeCl_2$ in 1N-HCl)등은 Junsei chemical Co. LTD 제품을 사용하였다. 측정에 사용된 기기는 원자흡광광도계 (Varian Spectra AA300, Australia)를 사용하였다.

밤껍질의 포르말린 처리

Kumar(6) 등의 방법을 이용하여 Figure 1과 같이 포르말린 처리를 하였다.

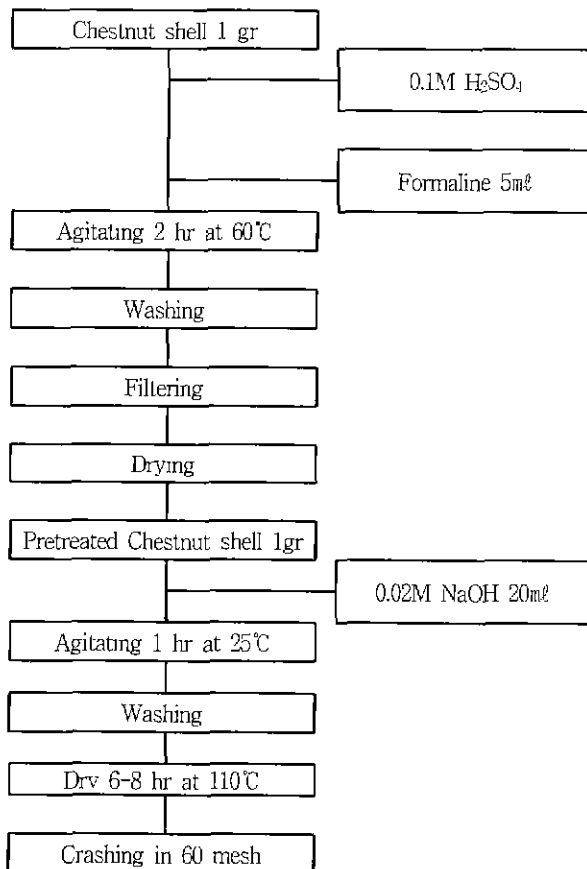


Figure 1. The flow sheet of formaline pretreatment of Chestnut shell.

밤껍질의 인산화 처리

Whistler(22)등의 방법을 이용하여 Figure 2와 같이 인산화 처리를 하였다.

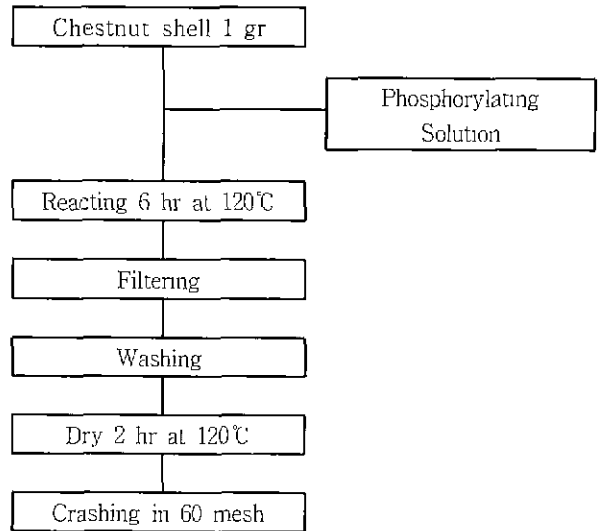


Figure 2. The flow sheet of phosphorylating pretreatment of Chestnut shell

중금속 흡착율 측정

밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질을 각각 $1 \pm 0.01g$ 을 1000ml 삼각 플라스크에 넣고 각각의 중금속 농도가 5mg/l로 조정된 폐수 500ml를 가하여 100 rpm으로 교반하면서 시간 변화에 따른 흡착율을 고찰하기 위하여 시간을 5, 10, 20, 30, 50, 60, 120분으로 하고, pH 변화에 따른 흡착율을 고찰하기 위하여 pH를 2.5, 5.0, 7.0, 9.0, 10.5로 조정하여 60분간 중금속 흡착 실험을 시행하였다. 중금속 농도 분석은 용액을 5ml씩 채취하여 보건 사회부 식품 공전에서 규정한 습식 분해법 중 황산-질산법에 따라 조제하여(23) 중금속 흡착율을 원자흡광도계를 사용 3회 반복 시험하여 측정하였다.

결과 및 고찰

시간 변화와 pH 변화에 따른 Cd^{2+} 의 제거율

밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질의 시간 변화와 pH 변화에 따른 Cd^{2+} 흡착율의 영향을 살펴보기 위하여 Cd^{2+} 의 초기농도를 5mg/l로하고 밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질을 각각 $1 \pm 0.01g$ 을 주입하여 시간의 변화를 5, 10, 20, 30, 50, 60, 120분으로 하여 실험한 결과를 Table 1에 나타내었고, pH를 2.5, 5.0, 7.0, 9.0, 10.5로 조정하면서 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 시간에 따른 Cd^{2+} 제거율의 변화는 초기 10분 정도 경과하였을 때 약간의 흡착능이 나타났으나 그 이후 시간의 변화에 따라서는 흡착 제거능은 거의 나타나지 않음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 원인은 실험 용액 자체의 pH가 강산성이므로 Cd^{2+} 의 흡착 제거율에 크게 영향을 나타내고 있는 것으로 판단된다

Table 1 Removal rates of heavy metal by Chestnut shell of raw, formylation and phosphorylation according to time changes at 5g/ml of initial heavy metal concentrations

Time(min)		5	10	20	30	50	60	120
		Removal rates(%)						
Cd ²⁺	RCS	12.0	12.5	13.1	13.5	13.6	13.7	13.7
	FCS	10.5	11.1	11.6	12.2	12.4	12.5	12.7
	PCS	11.8	12.3	13.2	13.5	13.6	13.7	13.7
Fe ²⁺	RCS	1.99	4.91	4.83	4.92	7.85	9.38	10.8
	FCS	7.52	7.70	17.6	20.1	20.9	22.4	20.5
	PCS	5.17	16.1	17.2	17.6	18.0	19.2	25.5
Cr ⁶⁺	RCS	19.8	18.1	30.5	32.8	35.6	38.8	39.0
	FCS	25.9	40.2	44.3	49.0	49.6	50.6	50.4
	PCS	24.2	34.9	42.0	47.7	47.4	50.5	54.0
Mn ²⁺	RCS	14.5	12.9	11.1	8.99	5.5	2.98	2.90
	FCS	8.31	7.51	7.89	8.28	8.32	8.41	8.92
	PCS	4.98	3.02	1.25	1.36	1.28	2.03	2.22
Cu ²⁺	RCS	14.5	16.4	23.8	24.9	25.0	26.3	27.1
	FCS	7.98	8.47	12.9	13.8	14.8	15.3	19.1
	PCS	9.82	12.2	14.0	14.8	16.5	17.1	21.8
Pb ²⁺	RCS	17.9	23.7	27.1	32.0	34.8	39.5	44.9
	FCS	10.8	14.2	18.8	22.1	28.0	30.5	39.0
	PCS	15.8	20.0	22.3	24.5	24.9	27.1	34.2

*RCS : raw chestnut shell, FCS : formylation chestnut shell, PCS : phosphorylation chestnut shell

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 pH 변화에 따르는 Cd²⁺의 제거율은 밤껍질의 경우 pH가 3에서 7범위까지는 급격한 상승을 나타내어 pH 7에서 약 56%의 제거율을 나타내고 있으며 그 이후에는 점차 감소함을 알 수 있었다. 그리고 포르말린 처리한 밤껍질의 경우는 pH 3에서 9범위까지 점차 상승하여 pH 9에서 41%의 제거율을 나타내고 그 이후 감소하였으며, 인산화 처리한 밤껍질의 경우는 pH 3에서 9 범위까지 급격한 상승을 나타내어 pH 9에서 85%의 제거율을 나타내고 그 이후 감소함을 보였는데 이 결과로 보아 전체적으로 산성보다 알칼리 영역에서 더 높은 제거율을 나타냈으며, 이는 정(11) 등이 연구한 생물질 재료 제거능의 pH의 변화의 연구 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

시간 변화와 pH 변화에 따른 Fe²⁺의 제거율

밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질의 시간 변화와 pH 변화에 따른 Fe²⁺ 흡착율의 영향을 살펴보기 위하여 Fe²⁺의 초기농도를 5mg/l로 하고 밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질을 각각 1±0.01g을 주입하여 시간의 변화를 5, 10, 20, 30, 50, 60, 120분으로 하여 실험한 결과를 Table 1에 나타내었고, pH를 2.5, 5.0, 7.0, 9.0, 10.5로 조정하면서 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 시간에 따른 Fe²⁺ 제거율의 변화는 초기 20분 정도 경과하였을 때 약간의 흡착이 이루어졌으며 그 이후 시간의 변화에 따라서는 흡착 제거능은 큰 변화를 보이지 않음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 원인은 실험 용액 자체의 pH가 강산성이기 때문으로 사료된다.

Table 2. Removal rates of heavy metal by Chestnut shell of raw, formylation and phosphorylation according to pH changes at 5g/ml of initial heavy metal concentrations

pH		2.5	5	7	9	10.5
		Removal rates(%)				
Cd ²⁺	RCS	3.12	18.2	35.1	48.2	27.1
	FCS	0.40	11.8	19.9	39.0	30.1
	PCS	0.88	18.7	38.6	56.8	43.6
Fe ²⁺	RCS	3.60	61.1	80.0	96.8	95.6
	FCS	5.92	36.4	92.3	99.0	98.4
	PCS	7.68	31.6	90.8	99.0	98.9
Cr ⁶⁺	RCS	40.1	27.5	20.5	6.72	3.92
	FCS	48.8	27.7	9.23	6.24	3.50
	PCS	48.9	29.5	23.0	7.42	7.04
Mn ²⁺	RCS	0	5.42	20.0	71.8	73.5
	FCS	0	2.40	4.08	21.6	44.4
	PCS	0	1.52	21.68	60.7	67.5
Cu ²⁺	RCS	3.58	32.9	47.4	79.3	60.56
	FCS	0.16	27.7	41.0	63.4	50.1
	PCS	0.08	26.64	58.64	65.2	58.8
Pb ²⁺	RCS	3.54	29.7	80.7	81.3	87.0
	FCS	3.68	22.3	62.8	80.6	69.9
	PCS	9.84	41.76	74.8	76.0	72.5

*RCS : raw chestnut shell, FCS : formylation chestnut shell, PCS : phosphorylation chestnut shell

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 pH 변화에 따르는 Fe²⁺의 제거율은 밤껍질의 경우 pH가 3에서 9범위까지는 급격한 상승 상태를 나타내어 pH 9에서 약 85%의 제거율을 나타내고 있으며 그 이후에는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 그리고 포르말린과 인산화 처리한 밤껍질의 경우 pH 3에서 9 범위까지는 급격한 상승을 나타내어 pH 9에서 약 97%의 우수한 제거율을 나타내었다.

시간 변화와 pH 변화에 따른 Cr⁶⁺의 제거율

밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질의 시간 변화와 pH 변화에 따른 Cr⁶⁺ 흡착율의 영향을 살펴보기 위하여 Cr⁶⁺의 초기농도를 5mg/l로 하고 밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질을 각각 1±0.01g을 주입하여 시간의 변화를 5, 10, 20, 30, 50, 60, 120분으로 하여 실험한 결과를 Table 1에 나타내었고, pH를 2.5, 5.0, 7.0, 9.0, 10.5로 조정하면서 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 시간에 따른 Cr⁶⁺ 제거율의 변화는 초기 10분 정도 경과하였을 때 흡착능이 시작되어 점차 증가 60여분이 경과 후에는 흡착 제거능은 거의 변화하지 않음을 확인할 수 있었다.

이 실험의 결과는 정(11) 등의 전분막, 감귤피, 녹차, 활성탄의 연구 결과와 비교해 볼 때 밤껍질을 이용한 Cr⁶⁺의 제거가 약 20% 정도 더 양호한 제거율을 보임을 알았다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 pH 변화에 따르는 Cr⁶⁺의 제거율은 밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍

질 전부 pH 2.5에서 약 40~60%의 제거율을 나타냈지만 pH 9 범위까지는 급격한 감소를 나타내어 pH 9에서 전부가 10% 이하의 제거율을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

시간 변화와 pH 변화에 따른 Mn^{2+} 의 제거율

밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질의 시간 변화와 pH 변화에 따른 Mn^{2+} 흡착율의 영향을 살펴보기 위하여 Mn^{2+} 의 초기농도를 5mg/l로 하고 밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질을 각각 1±0.01g을 주입하여 시간의 변화를 5, 10, 20, 30, 50, 60, 120분으로 하여 실험한 결과를 Table 1에 나타내었고, pH를 2.5, 5.0, 7.0, 9.0, 10.5로 조정하면서 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 시간에 따른 Mn^{2+} 제거율의 변화는 초기 5분 정도 경과하였을 때 원 시료의 경우 약 14%, 포르말린 처리 시료의 경우 약 5%, 인산화 처리 시료의 경우 약 8%의 흡착능이 나타났다. 그 이후 시간의 변화에 따라 원 시료와 포르말린 처리 시료의 경우 흡착능이 감소함을 알 수 있었지만 인산화 처리 시료의 경우는 다소 증가함을 할 수 있었다. 이와 같은 원인은 시료 자체에 함유되어 있는 Mn^{2+} 성분이 용출되어 Mn^{2+} 의 농도가 증가되는 것으로 사료된다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 pH 변화에 따르는 Mn^{2+} 의 제거율은 밤껍질의 경우 pH가 5에서 9범위까지는 급격한 상승 상태를 나타내어 pH 10.5에서 약 80%의 제거율을 나타내고 있으며 포르말린 처리한 밤껍질의 경우는 pH 2에서 7 범위까지 완만한 상승을 나타내어 pH 7에서 pH 10.5 범위까지는 급격한 상승을 나타내어 pH 10.5에서 약 60% 제거율을 나타낼 수 있었다. 그리고 인산화 처리한 밤껍질의 경우 pH 5에서 9 범위까지는 급격한 상승을 나타내어 pH 10.5에서 약 70%의 제거율을 나타낼 수 있었다.

시간 변화와 pH 변화에 따른 Cu^{2+} 의 제거율

밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질의 시간 변화와 pH 변화에 따른 Cu^{2+} 흡착율의 영향을 살펴보기 위하여 Cu^{2+} 의 초기농도를 5mg/l로 하고 밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질을 각각 1±0.01g을 주입하여 시간의 변화를 5, 10, 20, 30, 50, 60, 120분으로 하여 실험한 결과를 Table 1에 나타내었고, pH를 2.5, 5.0, 7.0, 9.0, 10.5로 조정하면서 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 시간에 따른 Cu^{2+} 제거율의 변화는 초기 20분 정도 경과하였을 때 원시료의 경우 약 25%, 포르말린 시료의 경우 약 12%, 인산화 처리 시료의 경우 약 13%의 흡착능이 나타났으나 그 이후 시간의 변화에 따라서는 시료 모두 제거능은 미흡함을 확인할 수 있었다. 이와 같은 원인은 실험 용액 자체의 pH가 강산성이기 때문으로 사료된다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 pH 변화에 따르는 Cu^{2+} 의 제거율은 밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질 전부가 pH 3에서 9범위까지는 급격한 상승을 나타내어 pH 9에서 약 75%~85% 제거율을 나타내고 있으며 그 이후에는 점차 감소함을 알 수 있었다. 이 결과로 보아 전체적으로 산성보다 알칼리 영역에서 더 높은 제거율을 나타냈으며 이는 정등(11)의 감귤피, 전분박 녹차의 연구 결과와 비슷한 제거율을 보임을 알 수 있었다.

시간 변화와 pH 변화에 따른 Pb^{2+} 의 제거율

밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질의 시간 변화와 pH 변화에 따른 Pb^{2+} 흡착율의 영향을 살펴보기 위하여 Pb^{2+} 의 초기농도를 5mg/l로 하고 밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질을 각각 1±0.01g을 주입하여 시간의 변화를 5, 10, 20, 30, 50, 60, 120분으로 하여 실험한 결과를 Table 1에 나타내었고, pH를 2.5, 5.0, 7.0, 9.0, 10.5로 조정하면서 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 시간에 따른 Pb^{2+} 제거율의 변화는 초기 5분에서부터 120분 후까지 점차 증가하는 것으로 나타나고 있으나 전체적으로 Pb^{2+} 의 제거율은 50% 미만임을 확인할 수 있었다. 이와 같은 원인은 실험 용액 자체의 pH가 강산성이기 때문으로 사료된다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 pH 변화에 따르는 Pb^{2+} 의 제거율은 밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질의 경우는 pH 3에서 pH 7 범위까지는 급격한 상승을 나타내어 pH 7에서 약 95%와 80% 정도의 제거율을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 인산화 처리한 밤껍질의 경우는 pH 3에서 9 범위까지 급격한 상승을 나타내어 pH 9에서 약 80% 정도의 제거율을 나타내고 있으며 그 이후에는 점차 감소함을 알 수 있었는데 이는 정등(11)의 감귤피, 전분박, 녹차의 연구 결과와 비슷한 제거율을 보였다.

이상과 같이 밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질은 모두가 Cd^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} 에 대한 시간의 영향은 10분 전후에 약간의 흡착능이 나타났는데 이는 실험 용액 자체가 강산성이므로 흡착율이 미흡한 것으로 사료되어진다. Cd^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} 에 대한 영향은 pH 2~3의 강산성보다 pH 7 및 pH 9인 중성이나 알칼리성에서 높은 제거율을 보이고 있으며, pH 9 및 pH 10에서 제거율이 증가하는 것은 착염생성반응으로 인한 제거율이 향상되는 것으로 사료된다. pH 2영역에서의 흡착량이 낮은 것도 용액 중의 수소이온이 중금속 이온과 같이 흡착됨으로써 pH가 산성으로 갈수록 수소이온 농도가 커져서 그속 이온의 흡착을 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

본 연구에서 밤껍질 이용하여 Kumar(6)등의 연구에서처럼 포르말린으로 처리하여 본 경우와 Whistler(22)등의 전분이나 셀룰로스그룹을 인산화시키는 방법을 응용 인산화 처리한 경우와 밤껍질을 사용한 경우, 이들 세가지 실험 결과 중금속 이온을 종류별로 보면 Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} 는 pH 7~9에서 밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질은 모두가 75% 이상의 제거율을 보였으며, Cd^{2+} 의 경우 인산화 처리 시료의 경우 pH 9에서 약 85% 제거율을 보인 반면, 밤껍질이나 포르말린 처리한 밤껍질의 경우 40% 정도의 제거율을 보였고, Mn^{2+} 는 pH 9에서 밤껍질이나 인산화 처리한 밤껍질 의 경우 60% 이상의 제거율을 보인 반면, 포르말린 처리한 밤껍질의 경우 40% 정도의 제거율을 보였다. Cr^{6+} 은 밤껍질, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질은 모두가 강산성 영역인 pH 2 부근에서 40~60%로 높은 흡착율을 보인 반면, 알칼리성으로 갈수록 제거율이 낮아져 pH 9 부근에서는 10% 이하의 제거율을 나타내었다.

또한 분류해 보면 밤껍질의 경우 pH 9에서 Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} 의 경우 80% 이상의 양호한 흡착율을 보였으며, Cd^{2+} 의 경우도 pH 7 부근에서 55% 정도의 제거율을 보였다. 한편 포르말린

처리한 밤껍질은 pH 9 부근에서 Fe²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺의 경우 75% 이상의 제거율을 보였으나, Cd²⁺, Mn²⁺는 약 40% 정도의 제거율을 나타내었다.

인산화 처리한 밤껍질은 pH 7 부근에서 Cd²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺의 경우 75% 이상의 제거율을 보였고, Mn²⁺도 60% 이상의 제거율을 보였다 이와 같은 결과를 볼 때, 밤껍질을 포르말린과 인산화 처리한 경우 실험에 사용된 중금속 이온의 제거율 향상에는 큰 효과가 없었다.

요 약

본 연구에서는 농산물의 부산물로 다량 폐기되고 있는 생물질 재료 중 건조 밤껍질과, 포르말린 처리한 밤껍질, 인산화 처리한 밤껍질을 이용하여 pH 변화에 따른 중금속 흡착상태를 실험하였다. Cd²⁺, Fe²⁺, Cr⁶⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ 중금속 등에 대한 시간의 영향은 Mn²⁺은 5분 경과 후, Cd²⁺와 Cr⁶⁺는 10분 경과 후, Fe²⁺와 Cu²⁺는 20분 경과 후에 약간의 흡착 경향성을 보였고, Fe²⁺는 5분 경과 후 계속 흡착이 증가하는 것을 보였다. Cd²⁺, Fe²⁺, Cr⁶⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ 중금속 등에 대한 pH의 영향은 Cr⁶⁺인 경우 pH 2의 범위에서 가장 높은 흡착 결과를 보였으며, 나머지 중금속 이온의 경우 pH 7.0 ~9.0에서 높은 흡착 경향성을 보였다. 밤껍질에 의한 중금속 이온의 제거율은 pH 7.0~9.0에서 Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ 들은 70% 이상을, 포르말린 처리한 밤껍질의 경우 Fe²⁺, Cr⁶⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ 들은 50% 이상을, 인산화 처리한 밤껍질 경우 Cd²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ 들은 60% 이상을 보인 것으로 보아 밤껍질을 포르말린과 인산화 처리한 경우 중금속 이온이 제거율 향상에는 큰 효과가 나타나지 않음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1995년도 조선대학교 학술연구 지원비에 의해 수행된 연구 결과의 일부이며, 본 연구를 지원하여 주신 조선대학교에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 양병수(1989), 용수 및 폐수처리, 동화기술.
2. Miyamoto, T., M Sugitani, H. Ito, T. Kondo, and H Inagaki(1978), Interaction of wool keratine and its derivatives with heavy metal ions. I. Preparation and properties of crosslinked keratemeagels, *J. Soc. Fiber Sci. Tech.*, **34**, 16-23.
3. Randall, J. M., R. L. Bermann, V. Garrett, and Jr. A. C. Waiss(1974), Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions, *Forest Proc. J.*, **24**, 80-84.
4. Randall, J. M., F. W. Reuter, and Jr. A. C. Waiss(1975), Removal of Cupuric Ion from Solution by Contact with Peanut Skins. *J. Appl Polym. Sci.*, **19**, 1563-1571.

5. Randall, J. M., E. Hautala, and G. Mcdonald(1978), Binding of Heavy Metal Ions by Formaldehyde-Polymerized Peanut Skins. *ibid.*, **22**, 379-387.
6. Kumar, P. and S. S. Dara(1981). Binding Heavy Metal Ions with Polymerized Onion, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 397-402.
7. Larsen, V. J. and H. H Schierup(1981), The use of straw for removal of heavy metals from waste water. *J. Environ. Qual.*, **10**, 188-193
8. Kimura, M., H. Yamashita, and J. Komata(1978), Use of green tea as an adsorbent of several metal ions in water, *Bunseki Kagaku*, **35**, 400-405.
9. Kimura, M. and Y. Nagai(1987), Mercury(II) ion adsorption on surface of green tea particles, Collection and removal of microamounts of mercury(II) ion in water by using the tea adsorbent, *ibid.*, **37**, 225-229.
10. Kimura, M., J. Komada, and E. Kawabata(1988), Adsorption properties of gold(III), molybdenum(VI) and vanadium(V) on surface of green tea particles on aqueous solutions, *ibid*, **37**, 225-229.
11. 정석희, 김상규, 이민규(1993), 생물질 재료에 의한 중금속 흡착에 관한 연구, *한국환경과학회지*, **2**(4), 357-365.
12. Rho, Y. J., J. H. Suh, and B. H. Ji(1984), Study of heavy metal adsorption by dithiocarbamate chitosan, *Bull. Pharm. Sci.*, **18**, 47-58.
13. Yun, I. (1983), Adsorption of heavy metal ions on dithiocarbamate wool, Ph.D. Dissertation, Pusan Nat'l Univ.,
14. 조배식(1994), 새우껍질을 이용한 중금속 흡착에 관한 연구, 조선대학교 석사학위 논문.
15. 조연제(1980), 연탄재를 이용한 유기폐수의 처리방법, 특허공보, 508.
16. 조광명(1992), 연탄재를 이용한 중금속 폐수의 처리, *한국폐기물학회지*, **127**, 133.
17. 조광명(1982), 연탄재를 이용한 유기성 폐수의 처리, *한국폐기물학회지*, **23**, 27.
18. 정연규(1985), 황성화된 연탄재에 의한 카드뮴의 흡착, *한국폐기물학회지*, **82**, 93.
19. 이호현(1986), 가교 chitosan계 킬레이트 고분자의 금속이온 흡착 특성에 관한 연구, 한양대학교 석사학위논문.
20. 신대운, 육경창, 정경훈(1992), 중금속이온 흡착 분리를 위한 킬레이트 수지의 합성과 특성에 관한 연구 1, *한국환경위생학회지*, **18**(2), 106-116.
21. 신대운, 육경창, 정경훈(1993), 중금속이온 흡착 분리를 위한 킬레이트 수지의 합성과 특성에 관한 연구 2, *한국환경위생학회지*, **15**(2), 445-453.
22. Whistler, L. and J. N. Bemiller(1972), *Methos in Carbohydrate Chemistry Vol.VI Academic Press, N. Y.*, **408**, 410
23. 보건 사회부 (1994), 식품 공전