

피혁산업 부산물에 의한 용존 중금속 제거 특성

Characteristics of Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions using Leather Industry by-products

김근한 · 이남희 · 백인규* · 박재형* · 양재규**·†

Keun-Han Kim · Nam-Hee Lee · In-Kyu Paik* · Jae-Hyung Park* · Jae-Kyu Yang**·†

(주)선진환경, *한국신발피혁연구소, **광운대학교 교양학부
Sunjin Environment Co. Ltd.

*Korea Institute of Footwear & Leather Technology

**Division of General Education, Kwangwoon University

(2009년 12월 10일 접수, 2010년 4월 27일 채택)

ABSTRACT : In this study, ten different bio-adsorbents were prepared by immobilization of vegetable tannins such as mimosa(Catechol Tannin) and chestnut(Pyrogallol Tannin) on the collagen matrix which was derived from during leather manufacturing processing. Removal efficiency of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) by each bio-adsorbent in synthetic wastewater was evaluated by a laboratory-scale batch reactor at different reaction conditions. When mimosa was used as a vegetable tannin, the penetration efficiency of mimosa into the inner bundle of fiber depended on the dose of the naphthalene condensated penetrant; $3\% \geq 1.5\% > 0\%$. For all bio-adsorbents, removal of heavy metal ions was not observed below pH 3.0 but was rapidly increased between pH 3.0 and 6.0, showing near complete removal of all heavy metal ions except Zn(II) above pH 6.0. Removal of Cr(III) was quite similar for all bio-adsorbents while removal of Cu(II), Zn(II) and Pb(II) was higher by bio-adsorbents immobilized with chestnut than that by mimosa. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) by S10 bio-adsorbent was little affected by the presence of monovalent and divalent electrolytes as well as variation of 1000 times ionic concentration with NaNO_3 .

Key Words : Bio-adsorbent, Heavy metal, Adsorption, Leather byproduct, Vegetable tannin

요약 : 본 연구에서는 가죽 생산 공정 중 원피 무게의 50% 이상 고형 폐기물로 발생하는 콜라겐 단백질의 섬유 기재에 미모사(Catechol Tannin) 및 채스트넛(Pyrogallol Tannin)과 같은 식물성 탄닌물질을 다양한 조건에서 고정화시킨 10 가지 다른 종류의 바이오 흡착제를 제조하였다. 제조한 각 바이오 흡착제들의 중금속 제거용 흡착제로서의 성능 평가를 위하여 Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) 이온을 함유한 인공 오염수를 사용하여 다양한 반응 조건에서의 회분식 실험을 실시하였으며, 중금속들의 제거 특성을 규명하였다. 미모사를 탄닌물질로 사용하여 콜라겐에 고정화 반응을 시켰을 때 섬유 번들 내부로의 미모사의 침투력은 나프탈렌계 침투제의 주입량에 비해 하였다; $3\% \geq 1.5\% > 0\%$. 모든 바이오 흡착제들에서 pH 3.0 이하에서는 중금속 이온들의 제거는 거의 일어나지 않았으나 pH 3.0 이상에서 중금속의 제거율이 급격히 발생하였으며 Zn(II)을 제외한 나머지 중금속이온들은 pH 6.0 이상에서는 거의 완전히 제거되었다. Cr(III)의 경우에는 바이오 흡착제 종류별 제거량이 매우 유사한 경향을 나타내었으나 Cu(II), Zn(II), Pb(II)의 제거에서는 축합형 탄닌(미모사)에 비해 이온결합이 가능한 다량의 카르복실기를 함유한 가수분해형 탄닌(채스트넛)을 사용하여 고정화시킨 바이오 흡착제에서 높은 제거능을 보였다. S10 바이오 흡착제에 대한 Pb(II) 및 Cu(II) 중금속 이온들의 흡착은 이온농도가 1,000배 변화거나 경쟁이온 화학종을 일차전 및 이차전 화학종을 사용하였을 때 영향을 받지 않았다.

주제어 : 바이오 흡착제, 중금속, 흡착, 피혁 부산물, 식물성 탄닌

1. 서론

중금속은 유기오염 물질과는 달리 생물학적으로 분해가 되지 않고 안정한 물질로 먹이 사슬을 통해 축적이 되기 때문에 인간의 건강이나 생태계의 위협요인으로 간주되고 있

다. 수용액상의 납이나 카드뮴, 구리와 같은 중금속은 높은 독성들로 인해 오랫동안 인체에 위해한 중금속으로 분류되어 왔으며, 이들 중금속의 효과적인 제거는 주요 관심의 대상이 되어오고 있다. 수중의 중금속을 제거하기 위하여 분리막을 이용한 여과, 이온교환수지, 화학적 침전법 및 흡착법

†Corresponding author : E-mail : jkyang@kw.ac.kr Tel : 02-940-5769 Fax : 02-917-5769

등의 다양한 물리화학적 방법들이 적용되어 오고 있는데, 그 중에서도 흡착을 통한 제거 방법이 적은 비용으로도 효과적으로 중금속을 제거하는 것으로 제안되고 있다.¹⁾ 최근에는 고가의 흡착제를 사용함에 따른 고비용의 부담 경감은 물론 폐기물의 재활용에 따른 환경오염의 경감을 위하여 재생소재 개발에 많은 연구자들이 관심을 가지고 있다.^{2,3)}

국내 피혁 제조 공정에는 생물체인 원피(Hide & Skin)를 주요 원료로 사용하므로 공정 특성에 따라 shaving scrap, pelt scrap, buffing dust 등의 고품 폐기물이 상당수 발생하고 있고 현재 국내 전문 연구 기관을 중심으로 이러한 고품 폐기물을 재자원화하기 위하여 지속적으로 연구를 진행하여 어느 정도 실효성을 거두고 있지만, 대부분 제한된 용도에서 사업화가 이루어지고 있어 매일 수백 수천 톤의 고품 폐기물을 효율적으로 재활용하는데 많은 어려움을 지니고 있다.^{4,5)}

Fathima 등은 생물체인 원피(Hide & Skin)를 주요 원료로 하여 여기에 철을 결합시킨 흡착제를 개발하여 6가 크롬의 제거에 관한 연구를 수행하였다.⁶⁾ Oliveira 등은 Cr-탄닌 피혁부산물을 이용하여 수용액 중의 As(V) 및 Cr(VI) 제거를 위한 연구를 수행하였다.⁷⁾ 식물성 탄닌 물질들은 중금속과 배위결합이 가능한 원소 N, O, S, P 등을 함유하고 이러한 반응기들은 중금속을 잘 제거하는 특성을 보인다. 하지만 탄닌 물질을 그대로 흡착제로 이용하는 것은 이들이 구조 특성상 수용성이므로 적용에 분명한 한계가 있다.

따라서 폐기물로 버려지는 pelt scrap 등의 피혁 가공 폐기물에 중금속에 대한 배위능력을 갖는 다양한 관능기를 가진 식물성 탄닌 물질을 고정화 한 다음 이를 분리 목적의 고체 지지체로 활용하는 것이 바이오 흡착제로서의 장점을 지니기 때문에 이에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다.^{8,9)}

본 연구에서는 가죽 생산 공정 중 원피 무게의 50% 이상 고품폐기물로 발생하는 pelt scrap 콜라겐 단백질의 함유 기체에 미모사 및 채스트넛 식물성 탄닌으로 고정화하는 방법

(Immobilization)을 적용하여 중금속과 배위 결합이 가능한 작용기를 도입한 바이오 흡착제를 제조하였으며, 이들에 대하여 중금속 제거용 흡착제로서의 재활용성을 평가하기 위하여 Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) 이온을 함유한 인공폐수를 사용하여 다양한 반응조건에서의 회분식 실험을 실시하여 중금속들의 제거 특성을 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1. 바이오 흡착제 제조

바이오 흡착제 제조는 Fig. 1과 같이 여러 단계를 거쳐서 진행되었다. 먼저 pelt scrap 동물 원피 기재의 고품 스크랩을 전처리 하는 단계로 그 방법은 스크랩을 수세한 다음 육절기 등을 통해 잘게 분쇄하는 단계이다. 다음단계는 전처리 단계로 원료 기질은 소석회(Ca(OH)₂), 유화소다(Na₂S) 등을 함유하여 강한 알칼리성을 나타내며, 섬유 단백질은 알칼리 Swelling이 되어 있으므로, 단백질의 섬유 조직이 파괴되지 않는 범위에서 불순물인 석회와 비단백질 성분을 비이온계 계면활성제(NP-100)와 탈회제(NH₄Cl 및 (NH₄)₂SO₄)를 이용하여 제거시켜 주었다. 다음단계는 리간드로서 적용 가능한 식물성 탄닌제를 분쇄된 원피 조직과 결합 시키는 단계이다. 일반적으로 식물성 탄닌은 구조적 특성과 분자량 및 입자 크기에 따라서 상이한 결합률을 보인다. 즉 분자량과 입자가 작을수록 먼저 원료기질에 침투-결합되며, 큰 것

Table 1. Characteristics of vegetable tannins

Classification	veg. tannin	Insoluble (sludge)%	pH	Acids	Ash%
Catechol	Mimosa	0.1	4.5	40	2.3
Pyrogallol	Chestnut	0.1	3.0	280	0.8

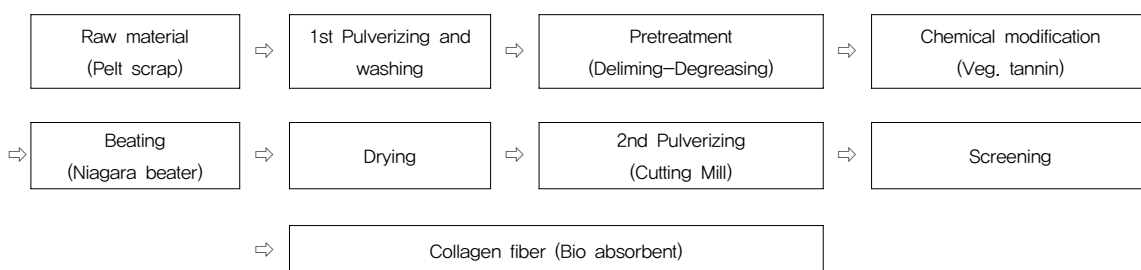


Fig. 1. Process for the preparation of bio-adsorbents.

일수록 액중에 잔존(침전)하는 경향이 있다.

이러한 이유로 본 연구에서는 나프탈렌계 침투제를 보조제로 사용하여 식물성 탄닌의 침투 및 결합 효율을 향상시키며, 기질의 내열성 및 금속 이온 결합 효율 극대화시키는 공정을 진행하였다. 일반적으로 식물성 탄닌은 그 기본 구조가 방향족 폴리페놀 축합체로서 다수의 인접된 수산기와 카르복실기를 보유하고 있어 중금속 제거에 효과적인 물질로 알려져 있다. 식물성 탄닌제로는 대표적인 축합형 탄닌(Catechol Tannin)에 속하는 미모사와 가수분해형 탄닌(Pyrogallol Tannin)에 포함되는 체크트넛을 선정하여 본 연구에 사용하였으며, 그 탄닌 물질의 일반적인 특성을 Table 1에 나타내었다.

다음 단계는 해섬 및 건조 공정으로서, niagara beater를 이용해 식물성 탄닌이 고정화된 섬유를 풀어헤침으로서 섬유의 회수를 향상과 조직의 표면적을 극대화할 수 있도록 해섬 공정을 진행하고, 70~80°C 조건에서 열풍 건조를 하였다. 이후 2차 분쇄 및 분급과정으로서 풀어헤친 섬유를 흡착제로 응용하기 위해 일정 크기로 성형화시켜서 최종 바이오 흡착제를 제조하였다.

2.2. 물성 분석

바이오 흡착제의 표면의 물리화학적 특성 규명을 위해 표면전하 특성을 분석하였다. 바이오 흡착제 표면 전하의 특성은 산염기적정실험을 통하여 pH_{pzc} (영전하점 pH, pH of Point of Zero Charge)와 표면자리농도의 측정으로 수행되었다.¹⁰⁾ 산염기적정실험은 바이오 흡착제 시료 1.25 g을 $NaNO_3$ 를 이용하여 이온세기 0.01 M로 조절된 용액과 함께 250 mL 삼각플라스크에 넣은 후 0.05 M HNO_3 와 $NaOH$ 로 산염기적정을 하였다. 일정한 무게의 바이오 흡착제가 함유된 슬러리 상의 시료에 0.05 M HNO_3 혹은 0.05 M $NaOH$ 용액을 서서히 첨가하면서 적정을 하는 동안 초기 시료의 pH에 대한 바이오 흡착제 표면의 pH 완충용량을 측정하게 되며 가해진 산(H^+) 혹은 염기(OH^-)와 측정된 pH와의 차이 값으로부터 바이오 흡착제 표면의 양이온 및 음이온 교환용량(Exchange Capacity)을 구하였다.¹⁰⁾ 사용한 흡착제들의 pH를 측정하기 위해 각 흡착제 (2 g/L)를 증류수에 넣고 24 시간 방치시킨 후 pH를 측정하였다.

2.3. 회분식 실험

2.3.1. pH별 실험

pH에 따른 각 바이오흡착제의 Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) 흡착실험은 다음과 같이 실시하였다. 먼저

각 중금속이온 표준용액을 초순수를 사용하여 제조한 2.5×10^{-4} M 혹은 5×10^{-4} M 농도의 인공폐수를 대상으로 50 mL 원추형 폴리프로필렌튜브(Falcon Co.)에 이온세기(0.01 M $NaNO_3$)를 조절한 여러 개의 50 mL 각 중금속 폐수의 초기 pH를 2.0~9.0으로 각각 다르게 조정하였다. 각 튜브에 바이오흡착제 0.1 g을 각각 주입하고 Hag rotator(FinePCR Co.)를 사용하여 30 rpm 회전혼합 조건에서 24 시간 동안 흡착 반응을 진행하였다. 0.45 μ m 멤브레인으로 여과한 후 여액을 4°C 이하에서 냉장보관하면서 24 시간 내로 여액 내의 잔여 중금속 이온의 농도를 ICP-AES(Perkins Elmer Optima 3000XL)를 이용하여 실시하였다.

2.3.2. 이온농도 및 경쟁이온 화학종 변화에 따른 흡착실험

이온농도에 따른 S10 바이오 흡착제의 Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) 흡착경향을 알아보기 위해 흡착제 0.1 g에 $NaNO_3$ 를 사용하여 이온농도를 10^{-3} M에서 1.0 M까지 변화시킨 초기 pH 6.0인 5×10^{-4} M인 각 중금속 인공 오염수 50 mL를 각각 주입한 Hag rotator(FinePCR Co.)를 사용하여 30 rpm 회전혼합 조건에서 24 시간 동안 흡착 반응을 진행하였다.

그리고 경쟁이온 화학종 변화에 따른 S10 바이오 흡착제의 각 중금속 흡착 효율을 알아보기 위하여 경쟁이온 화학종 종류별로 초기 pH 6.0과 이온농도 0.01 M에서 제조한 각 중금속 오염수 50 mL와 흡착제 0.1 g을 각각 주입하고 Hag rotator를 사용하여 30 rpm 회전혼합 조건에서 24 시간 동안 흡착반응을 진행하였다. 실험에 사용된 경쟁이온 화학종으로는 $NaCl$ (Junsei chemical Co., LTD), $NaClO_4 \cdot H_2O$ (Junsei chemical Co., LTD), $NaNO_3$ (Junsei chemical Co., LTD), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (Junsei chemical Co., LTD), $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (Junsei chemical Co., LTD)를 사용하였다.

2.3.3. 등온흡착 실험

Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) 농도변화에 대한 바이오 흡착제의 중금속이온 흡착 효율을 알아보기 위하여 각 중금속 표준시약과 초순수를 사용하여 제조한 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 1×10^{-4} , 3×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , 3×10^{-3} M 농도의 인공폐수를 대상으로 50 mL 폴리프로필렌튜브(Falcon Co.)에 초기 pH 4.0과 이온농도(0.01 M $NaNO_3$)를 조절한 각 인공 중금속 오염수 50 mL에 바이오 흡착제 0.1 g을 각각 주입하고 Hag rotator(FinePCR Co.)를 사용하여 30 rpm 회전혼합 조건에서 24 시간 동안 흡착 반응을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오 흡착제 제조

Pelt scrap 원료기질에 포함된 비콜라겐 성분(표면 오염 물질 및 지방)의 제거와 채스트넛 및 미모사 등의 식물성 탄닌이 기질에 대한 고정화 효율(결합율)의 극대화를 위해 육 절기를 이용하여 원료를 5 mm 이하의 (1~5메시) 크기로 1 차 분쇄하였다. 분쇄된 콜라겐의 탈회 및 탈지 공정은 원료 중량 100 g를 기준으로 물 200 mL, 염화암모늄 2 g, 황산암 모늄 1.0 g, 탈지제 1.0~1.5 g을 혼합하여 25~35°C의 용액 에서 90분간 진행하였다. 식물성 탄닌을 콜라겐에 고정화하 기 위하여, 원료 100 g을 기준으로 물 150 mL, 염화나트륨 5 g, 포름산 0.5 g, 황산 0.6 g, 포름산나트륨 0.5 g, 탄산수 소나트륨 2.5 g, 침투제 0~3 g, 식물성 탄닌 5~15 g을 포 함한 피클 용액을 제조하였고 여기에 전처리 된 원료를 넣고 상온 조건의 pH 4.0~7.0의 피클 용액에서 14~16 시간 동

Table 2. Preparation conditions for the bio-adsorbents used in this study (30°C and 14 hr)

Sample	pH of the pickle solution	Tannin	Tannin additives	Penetrant
S1	4.6	Mimosa 15%	-	-
S2	4.6	Mimosa 10%	-	GM 1.5%
S3	4.6	Mimosa 15%	-	GM 1.5%
S4	4.6	Mimosa 15%	-	GM 3.0%
S5	4.6	Chestnut 15%	-	GM 3.0%
S6	5.6	Mimosa 15%	-	GM 1.5%
S7	5.6	Mimosa 10%	DLE 5%	GM 1.5%
S8	5.6	Mimosa 15%	-	-
S9	5.6	Mimosa 10%	-	GM 1.5%
S10	5.6	Chestnut 10%	-	GM 1.5%

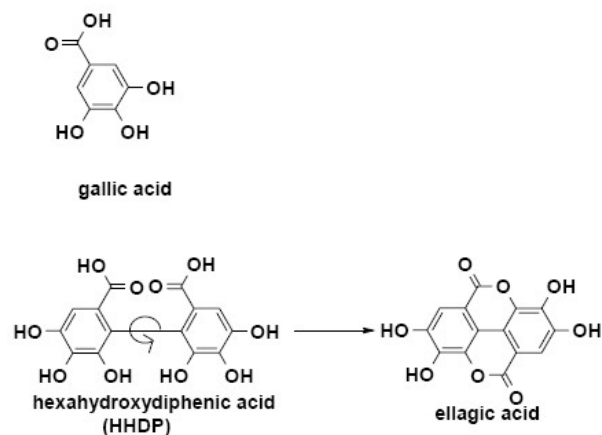
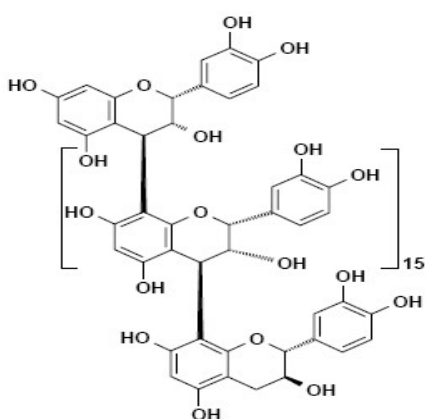


Fig. 2. The structure of the major components of mimosa(left) and chestnut(right).

안 침지시켰다. 이후 Fig. 2에 나타난 구조적 특성을 갖는 미 모사 및 채스트넛을 탄닌 물질로 사용하여 이들이 고정화된 콜라겐의 섬유상 조직을 해섬 및 분쇄하는 과정을 통하여 제 조하였는데 식물성 탄닌이 고정화된 콜라겐의 섬유상 조직 을 해섬한 이후의 조직체는 5~10 메시의 크기로 분쇄하였 다. 본 연구에서 사용한 바이오 흡착제는 모두 10종으로서 그 특성은 Table 2에 정리하여 나타내었다. 그리고 식물성 탄닌이 고정화된 콜라겐 섬유의 화학적 구조는 Fig. 3과 같 은 것으로 보고되고 있다.⁸⁾

3.2. 제조한 바이오 흡착제의 물리화학적 특성

탄닌물질로 미모사와 채스트넛을 사용하여 제조한 2가지 바이오흡착제인 S3과 S10의 표면의 표면이온화 상수 pK_{a1} , pK_{a2} 와 pH_{pzc} 의 값은 산-염기 적정실험을 통하여 구하였으며, 이를 Table 3에 정리하여 나타내었다. 일반적으로 물과 접촉하고 있는 흡착제 표면은 수산기(S-OH)의 형태로 표현 한다. 이런 표면은 용액의 pH에 따라 양성자를 얻거나 잃게 되면 표면이 양하전(S-OH₂⁺) 또는 음하전(S-O⁻)을 띠기 때 문에 양쪽성(Amphoterics) 성질을 갖는다. 흡착제 표면이 양 하전 또는 음하전으로 존재하는 각 반응들은 평형상수를 가 지며 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$S-OH_2^+ = S-OH + H^+ \quad K_{a1} \quad (1)$$

$$S-OH = S-O^- + H^+ \quad K_{a2} \quad (2)$$

pH_{pzc} 는 입자표면의 순전하가 0인 지점의 pH로서 식(1)과 같이 계산되어지는데, pH_{pzc} 값이 증가하게 되면 금속산화물 표면이 양전하를 띠게 되는 pH가 높아지게 된다.

Table 3. Surface characteristics of two bio-adsorbents

Sample	pK _{a1}	pK _{a2}	pH _{pzc}	N _s (mol/L)
S3	5.47	8.01	6.74	5.27x10 ⁻⁵
S10	5.49	7.05	6.27	6.40x10 ⁻⁵

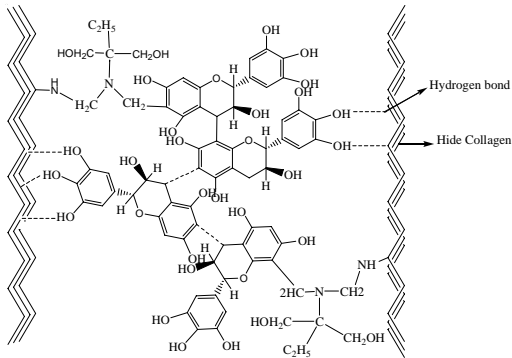


Fig. 3. Chemical structure of immobilized tannin.

$$pH_{pzc} = 0.5 [pK_{a1} + pK_{a2}] \quad (3)$$

여기서, pK_{a1}, pK_{a2} 각각 표면이온화상수(Surface Acidity Equilibrium Constant)를 나타낸다. S3 시료의 pK_{a1}와 pK_{a2}의 값은 각각 5.47 및 8.01을 나타내었고 S10 시료의 pK_{a1}와 pK_{a2}의 값은 각각 5.49 및 7.05를 나타내었다. 식(1)을 통한 pH_{pzc} 값은 S3 및 S10에서 각각 6.74 및 6.27로 나타났다.

Fig. 4에는 피클용액의 pH 4.6에서 탄닌 물질로 미모사와 침투제의 주입 농도를 달리한 세 가지 시료(S1, S2 및 S4)에 대한 SEM(JSM 5410LV, Japan) 사진을 나타내었으며, Fig. 5에는 침투제의 농도에 따른 탄닌정도를 확인하기 위해서 침투제의 주입 농도를 달리하여 해삼-건조하기 이전 시료(S1)의 단면 사진을 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 동일

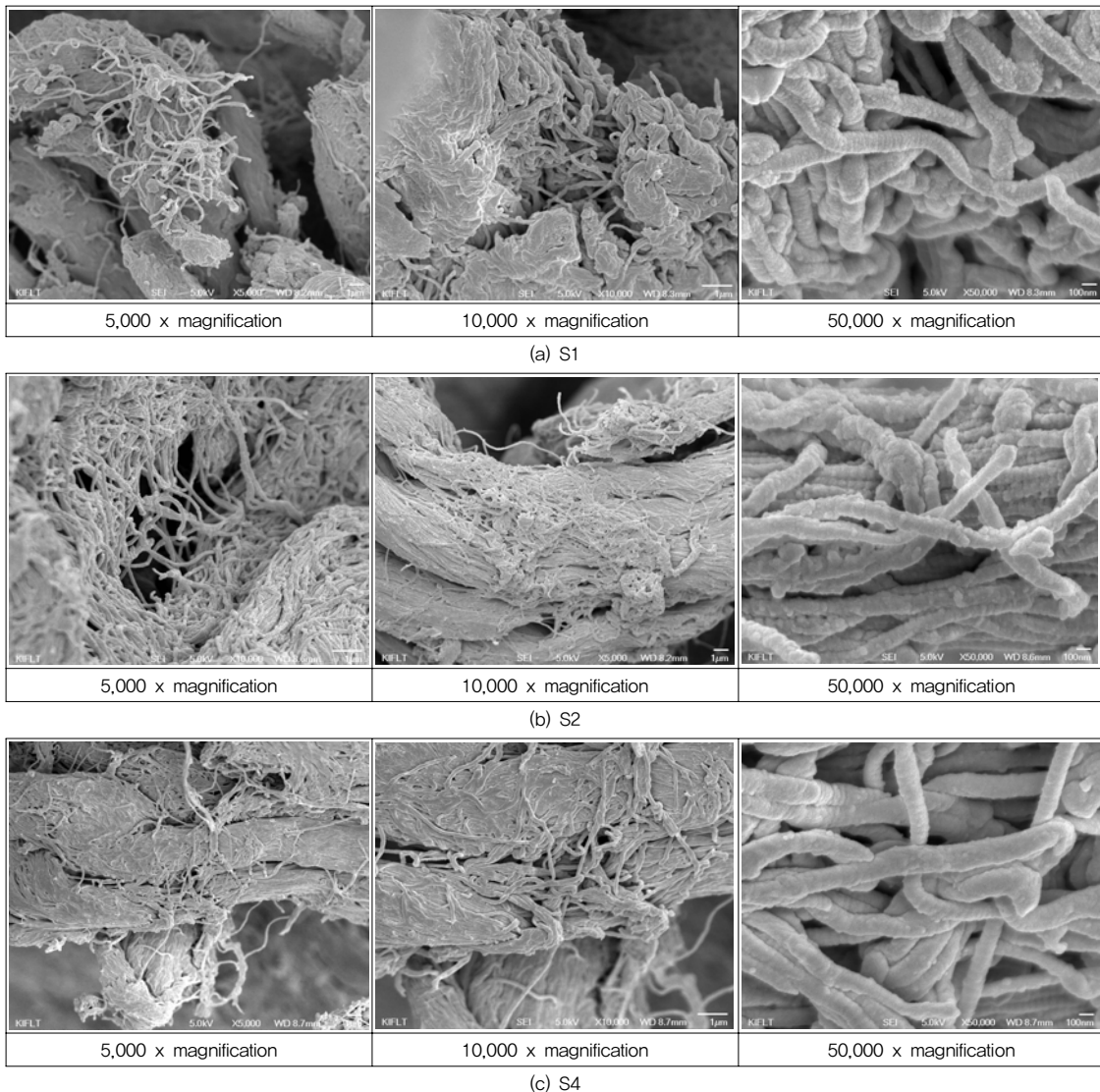


Fig. 4. SEM images of bio-adsorbents.

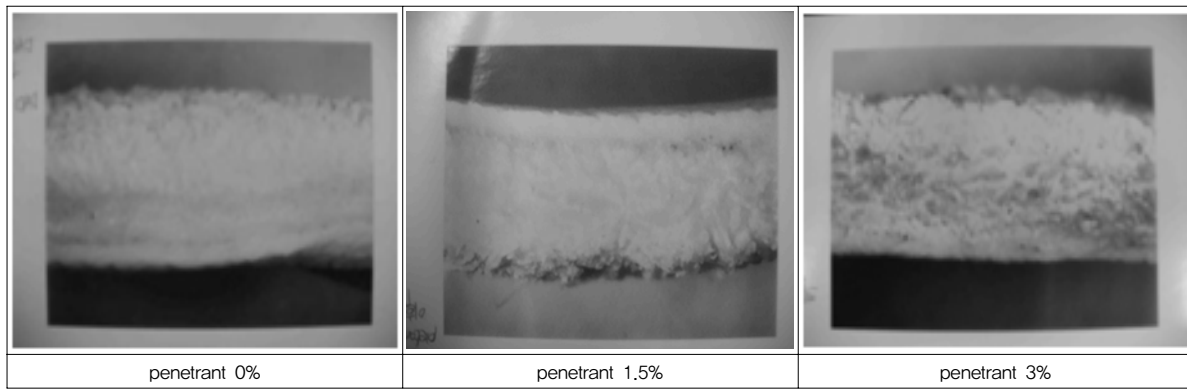


Fig. 5. Microscopy images of bio-adsorbents(S1).

반응 조건하에서 침투제 사용량에 따른 콜라겐 섬유의 단면을 확인한 결과, 나프탈렌계 (Ukatan GM) 침투제를 사용하지 않을시 식물성 탄닌물질의 분산 및 침투력이 미흡하여 섬유 변들 내부에까지 균일하게 결합(탄닌)이 이루어지지 못하고 생피 상태로 존재함을 확인할 수 있었다. 원료 물질(pelt scrap)의 주요 구성 성분은 생화학적인 측면에서 고유의 동물적인 성질을 유지하고 있기 때문에 내열성과 저장성 및 내약품성이 미흡한 특성을 지니고 있다. 원료 기질에 대한 침투제의 주입 농도에 따른 침투력은 탄닌 물질에 종류에 무관하게 유사한 결과를 보였다. 즉 침투제 사용량에 따른 침투력의 정도는 다음의 순으로 확인되었다; 3% ≥ 1.5% > 0%.

10가지 사용한 흡착제들의 특성 평가 중 하나로, 이들 흡착제들을 증류수에 넣었을 때의 용액의 pH는 흡착제의 적용 및 특성과 관련하여 주요한 파라미터가 될 뿐 아니라 중금속의 제거능에도 영향을 주므로 각 흡착제 (2 g/L)를 증류수에 넣고 24 시간 방치시킨 후 pH를 측정한 결과, Table 4와 같은 값을 보였다. 전체적으로 흡착제를 함유한 용액의 pH는 5.4~6.3의 약산성 범위를 보였다.

Table 4. pH of each adsorbent after 24 hrs in aqueous solutions (2 g/L)

Adsorbent	pH
S1	6.25
S2	6.24
S3	6.22
S4	5.88
S5	5.41
S6	5.82
S7	5.64
S8	5.99
S9	6.05
S10	5.76

3.3. 회분식 흡착실험

3.3.1. pH 변화에 따른 중금속 흡착실험

2가지 다른 종류의 식물성 탄닌 및 침투제의 첨가량 변화, 그리고 피클용액의 pH를 달리한 조건에서 제조한 10가지 바이오 흡착제의 중금속 제거 특성을 평가하기 위하여 흡착질로 중금속인 Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cr(III)을 선정하였으며, 반응용액의 pH 변화에 따른 24 시간 이후의 이들 중금속 이온들의 흡착 경향은 Fig. 6과 같았다. 모든 바이오 흡착제들에서 pH 3.0 이하에서는 중금속이온들의 제거는 거의 일어나지 않았으나 pH 3.0 이상에서 중금속의 제거율이 급격히 증가하였으며, Zn(II)을 제외한 나머지 중금속이온들은 pH 6.0 이상에서는 거의 완전히 제거되었다. 이러한 경향은 개발된 흡착제 표면의 중금속에 배위결합 특성을 갖는 리간드들이 pH가 높아짐에 따라 수소이온이 떨어지기 때문에 보다 음하전을 갖는 분율이 증가하게 되고 이로서 양하전을 띤 Cu(II)의 흡착이 보다 유리해지기 때문에 나타난 현상으로 여겨진다.^{3,10)}

채스트넛 탄닌을 사용하여 제조한 S5와 S10 바이오 흡착제의 경우는 미모사를 탄닌 물질로 사용한 다른 8가지 흡착제들에서 보다 동일한 pH 조건에서 우수한 Cu(II) 흡착능을 보였다. 이들 두 흡착제의 경우 pH 4.0에서 초기 구리농도 (5×10^{-4} M, 31.8 ppm)의 80% 이상을 제거하였다. 이러한 제거율은 흡착제 단위 kg당 12.71 g의 Cu(II)가 제거됨을 나타낸다. pH 5.0 이상에서는 모든 흡착제들에서 거의 완전한 Cu(II) 제거 결과를 보였다. 10가지 바이오 흡착제별 pH에 따른 Pb(II)의 흡착 경향은 Cu(II)의 흡착에서와 같이 Pb(II)의 경우에서도 채스트넛을 탄닌 물질로 사용하여 제조한 S5 및 S10 바이오 흡착제가 다른 8가지 흡착제들에서 보다 동일한 pH 조건에서 매우 크게 나타났으며, S10 바이오 흡착

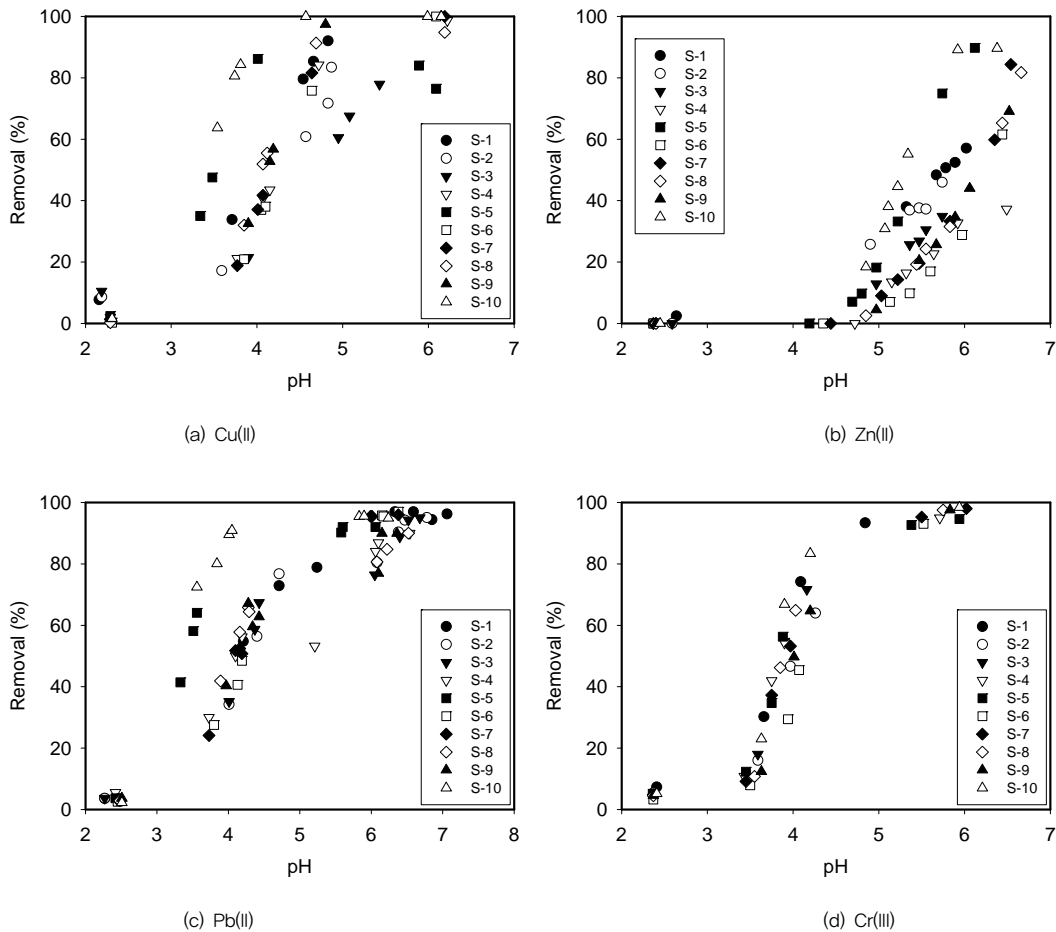


Fig. 6. pH-edge adsorption of (a) Cu(II), (b) Zn(II), (c) Pb(II) and (d) Cr(III) on bio-adsorbents.

제에 의한 Cu(II) 제거 경향과 비교시 보다 동일 pH에서의 Pb(II) 제거율은 더 크게 얻어졌다. 즉 S10 바이오 흡착제의 경우 pH 4.0에서 초기 납 농도(2.5×10^{-4} M, 51.8 ppm)의 90% 이상을 제거하였다. 이러한 제거율은 흡착제 단위 kg당 23.31 g의 Pb(II)가 제거됨을 나타낸다.

바이오 흡착제에 대한 Zn(II) 흡착에서 역시 채스트넛을 탄닌 물질로 사용하여 제조한 S5와 S10 시료가 미모사를 탄닌 물질로 사용한 다른 8가지 흡착제들에서 보다 동일한 pH 조건에서 우수한 Zn(II) 흡착능을 보였다. 그러나 다른 세 가지 금속이온에 비해서는 동일 pH에서의 Zn(II) 제거율은 크게 떨어지는 결과를 보였다. S10 바이오 흡착제의 경우 pH 4.0에서는 제거율이 거의 없었으며, pH 5.0에서는 초기 주입 아연농도(5×10^{-4} M, 32.7 ppm)의 약 20% 정도만 제거되었다. 이러한 제거율은 흡착제 단위 kg당 3.27 g의 Zn(II)가 제거됨을 의미한다.

바이오 흡착제별 pH에 따른 Cr(III)의 흡착 경향은 앞의

세 가지 중금속들과서와 같이 모든 제조한 흡착제들에서 pH가 증가할수록 흡착능이 증가하는 전형적인 양이온형 흡착 경향을 나타내었으나 다른 중금속들과서와는 달리 Cr(III)의 제거율은 흡착제의 종류에 영향을 받지 않고 동일 pH에서 유사한 결과를 나타내었다. S10 흡착제의 경우 pH 5.0에서는 초기 주입 크롬농도(5×10^{-4} M, 26.0 ppm)의 70% 정도를 제거하였다. 이러한 제거율은 흡착제 단위 kg당 9.10 g의 Cr(III)가 제거됨을 나타낸다.

3.3.2. 이온농도 및 경쟁이온 화학종 종류별 중금속 흡착 실험

이온농도 변화에 따른 S10 바이오 흡착제에 대한 Pb(II) 및 Cu(II) 중금속의 흡착 경향을 알아보기 위하여 NaNO_3 를 사용하여 이온농도를 10^{-3} M에서 1.0 M까지 변화시키고 초기 pH 6.0에서 24 시간동안 반응시켰을 때 Fig. 7과 같은 흡착 경향을 보였다. S10 시료에 대한 Pb(II) 및 Cu(II)의 흡착

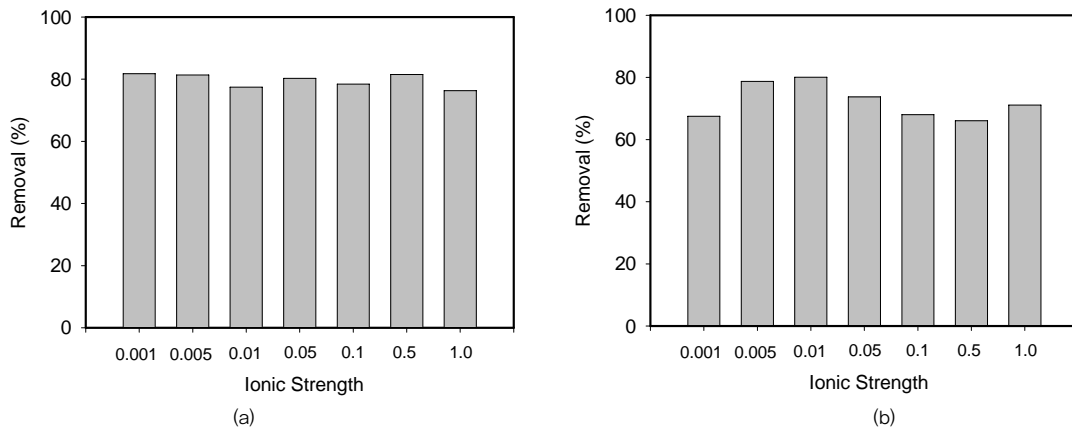


Fig. 7. Effect of ionic strength on the adsorption of (a) Pb(II) and (b) Cu(II) onto bio-adsorbent(S10).

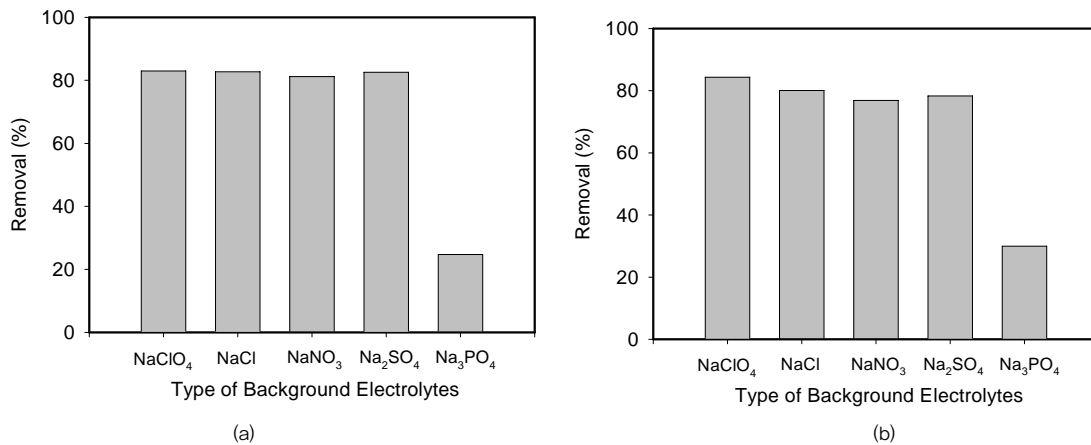


Fig. 8. Effect of different type of background electrolytes on the adsorption of (a) Pb(II) and (b) Cu(II) onto bio-adsorbent(S10).

은 이온농도에 영향을 받지 않고 평균 80% 및 70%의 제거율을 보였다. 이와 같이 이온농도가 1,000배 정도 변함에도 불구하고 바이오 흡착제에 대한 Pb(II) 및 Cu(II) 중금속 이온들의 흡착은 영향을 받지 않았다. 금속(수)산화물을 비롯한 여러 흡착제들에 대한 이온성 물질들의 흡착은 표면착화합물 형성을 통하여 이루어지게 된다. 이러한 표면착화합물은 내부배위 착물(Inner Sphere Complex) 혹은 외부배위 착물(Outer Sphere Complex)을 통하여 이루어는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 표면착화합물이 내부배위착물 혹은 외부배위착물을 형성하여 이루어지는 것을 판단하는 방법으로서 이온세기 변화에 따른 흡착량의 변화를 조사하였는데, 중금속 이온들의 흡착량은 이온농도 변화에 영향을 받지 않아 이들 중금속들은 콜라겐 기재에 처리된 식물성 탄닌 물질에 존재하는 여러 수산기 및 카르복실기와의 강력한 화학결합(Inner Sphere Complex)에 의한 것으로 판단된다.

폐수 중에 주 오염원인 중금속 이외의 다양한 화학종들이 S10 바이오 흡착제에 의한 Pb(II) 및 Cu(II) 흡착능에 미치는 영향을 조사한 결과 Fig. 8과 같이 얻어졌다. 일대전 음이온을 갖는 화학종(NaCl, NaClO₄, NaNO₃)과 이하전 음이온을 갖는 화학종(Na₂SO₄)의 경우 S10 바이오 흡착제의 Pb(II) 및 Cu(II) 흡착능에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 나타났으나 삼대전 음이온을 갖는 화학종(Na₃PO₄)의 경우 흡착에 큰 영향을 미쳤다. 이러한 원인은 일대전 및 이하전 음이온과 달리 인산(PO₄³⁻)은 중금속 이온과의 착물형성이 가능한 것에 따른 것으로 판단된다.

3.3.3. 주입농도 변화에 따른 제거율

Pb(II) 및 Cu(II)의 주입 농도를 1×10^{-5} M ~ 1×10^{-3} M로 변화를 주고 S3 및 S10 바이오흡착제의 투여량 2 g/L, pH 4.0, 이온농도를 0.01 M NaNO₃로 고정하여 등온흡착 실험

Table 5. Langmuir isotherm constants and correlation coefficients for the removal of Pb(II) and Cu(II) by S1 and S10 bio-adsorbents

Sample	b (mg/kg)		a (L/mg)		R ²	
	S1	S10	S1	S10	S1	S10
Pb(II)	16,670	45,450	0,235	0,278	0,977	0,997
Cu(II)	10,000	19,610	0,082	0,084	0,973	0,968

을 실시하였다. 등온흡착 실험 결과를 평가하기 위해 Langmuir 등온흡착식을 이용하였다. Langmuir 등온흡착식은 식(4)와 같이 표현된다.

$$q = \frac{abC_e}{1 + aC_e} \quad (4)$$

q 는 흡착제 단위 질량당 흡착된 중금속 양(mg/kg), C_e 는 흡착 평형 후의 중금속농도(mg/L), a 는 흡착 강도와 관련된 상수이고, b 는 최대흡착량(mg/kg)을 나타낸다. 식(4)를 C_e/q 와 C_e 에 대한 직선식으로 표현하면 식(5)와 같다.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{b}C_e \quad (5)$$

Fig. 9는 q 와 C_e 에 대한 등온흡착 실험결과를 나타낸다. 이러한 실험결과를 식(5)의 직선형으로 전환시켜 얻은 직선의 기울기와 절편으로부터 상수 b 와 a 값을 각각 구하였으며, 이를 Table 5에 나타내었다. 채스트넛 탄닌을 사용하여 제조한 S10 바이오 흡착제의 Pb(II) 및 Cu(II) 최대제거량(b)은 미모사를 탄닌 물질로 사용한 S1 바이오 흡착제의 Pb(II) 및 Cu(II) 최대제거량 보다 큰 값을 보였는데 이것은 pH 변화에 따른 중금속 제거실험에서 얻어진 경향과 일치하는 것이었다.

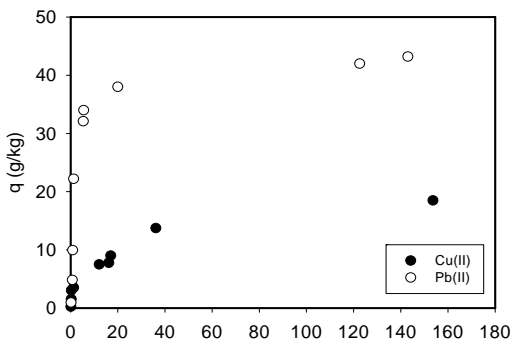


Fig. 9. Adsorption isotherm of Cu(II) and Pb(II) onto bio-adsorbent(S10) at pH 4.0.

4. 결론

본 연구에서는 가죽 생산 공정 중 고형 폐기물로 발생하는 콜라겐 단백질의 섬유 기재에 미모사 및 채스트넛 식물성 탄닌으로 고정화 요법을 적용하여 바이오 흡착제를 제조하였으며 이들을 중금속 제거용 흡착제로서의 재활용성을 평가하기 위하여 Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) 이온을 함유한 인공 폐수를 사용하여 다양한 반응 조건에서의 회분식 실험을 실시하여 중금속들의 제거 특성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 나프탈렌계 (Ukatan GM) 침투제를 사용하지 않고 식물성 탄닌 처리시 분산 및 침투력이 미흡하여 섬유 번들 내부까지 균일하게 탄닝(결합)이 이루어지지 못하였으며 침투력 및 결합율의 정도는 침투제의 사용량에 비례함을 알 수 있었다. 침투제 사용시 탄닌 물질들이 응집된 큰 분자들을 분산시켜 수용성이 증대되고, 원료 기질 내부로 쉽게 침투될 수 있도록 하는 것으로 사료된다.
- 2) 제조한 10가지 바이오 흡착제에 의한 Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) 이온 제거 결과, 전형적인 양이온형 흡착 경향을 보였다. 이것은 바이오 흡착제 표면의 중금속에 대한 배위결합 특성을 갖는 리간드들이 pH가 높아짐에 따라 수소이온이 떨어지기 때문에 보다 음하전을 갖는 분율이 증가하게 되고 이로서 양하전을 띤 Cu(II)의 흡착이 보다 유리해지기 때문에 나타난 현상으로 여겨진다.
- 3) Cr(III)의 경우에는 바이오 흡착제 종류별 제거량이 매우 유사한 경향을 나타내었으나 Cu(II), Zn(II), Pb(II)의 제거에서는 미모사에 비해 채스트넛을 고정화 시킨 바이오 흡착제에서 높은 제거능을 가짐을 pH 변화에 따른 제거능 실험 결과로부터 알 수 있었다.
- 4) S10 시료에 대한 Pb(II) 및 Cu(II)의 흡착은 이온농도에 영향을 받지 않고 평균 80% 및 70%의 제거율을 보였다. 이와 같이 이온농도가 1,000배 정도 변함에도 불구하고 바이오 흡착제에 대한 Pb(II) 및 Cu(II) 중금속 이온들의 흡착이 영향을 받지 않는 것으로 보아 이들 중금속들은 콜라겐 기재에 처리된 가수분해형 식물성 탄닌 물질(채스트넛)에 존재하는 다량의 페놀수산기와 카르보닐기의 강력한 화학결합에 의한 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 “차세대 핵심환경기술개발사업” 으로 지원받은 과제임.

참고문헌

1. 윤영상, 최순범, 원성욱, “중금속 폐수처리를 위한 기술개발현황 및 장단점 분석,” 대한DICER TechInfo Part I, **3**(7), 68~85 (2004).
2. 이무성, 나춘기, 이미숙, 김옥배, 김문영, “중금속 오염 정화용 무기 이온교환체로 서 천연 수산아파타이트(동물뼈)의 재활용성에 관한 연구,” 한국폐기물학회지, **15**(1), 66-75(1998).
3. 김원기, 김무늬, 이승목, 양재규, “동물뼈로부터 재활용된 hydroxylapatite를 이용한 Cu(II) 제거,” 대한환경공학회지, **31**(9), 735~742(2009).
4. 윤종국, 백인규, 조도광, 박재형, 최주현, “피혁 가공 폐기물로부터 동물성 유지와 단백질의 회수 및 재자원화 기술 연구,” 유기성폐기물자원화, **10**(3), 98~109(2002).

5. 박재형, 백인규, 김용범, “피혁 가공 부산물을 이용한 마이크로 콜라겐 분말의 효율적인 제조와 특성 연구,” 유기성폐기물자원화, **15**(4), 100~106(2007).
6. Fathima, N. N., Aravindhan, R., Rao, J. R., and Nair, B. U., “Solid Waste Removes Toxic Liquid Waste: Adsorption of Chromium(VI) by Iron Complexed Protein Waste,” *Environ. Sci. Technol.*, **39**(8), 2804~2810(2005).
7. Oliveira, D. Q. L., Gonçalves, M., Oliveira, L. C. A., Guilherme, L. R. G., “Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry,” *J. Hazard. Mater.*, **151**, 270~284(2008).
8. Jones, C., “The manufacture of vegetable tanned light leathers,” *World Leather*, **85**, 72-76(2000).
9. Covington, A. D., and Shi., B., “The interactions between vegetable tannins and aldehydic crosslinkers,” *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, **82**, 64-71(1997).
10. Stumm, W. and Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. Wiley New York, USA, p. 533-540(1996).