

## *Pinus densiflora* 목질을 이용한 수용액 중의 Cu(II) 흡착

### Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solutions Using *Pinus densiflora* Wood

박세근 · 김하나 · 김영관\*

Park, Se-Keun · Kim, Ha-Na · Kim, Yeong-Kwan\*

강원대학교 공과대학 환경공학과

(2006년 9월 20일 논문 접수; 2007년 2월 6일 최종 수정논문 채택)

#### Abstract

Milled Korean pine (*Pinus densiflora*) wood was used to evaluate its adsorption capacity of Cu(II) ions from aqueous solution by running a series of batch experiments. Prior to the tests, the milled woods were pretreated with 1N NaOH, 1N HNO<sub>3</sub>, and distilled water, respectively, to examine the effect of pretreatment. Within the tested pH range in this study between 3 and 6, copper adsorption efficiency of NaOH-treated wood (96~99%) was superior than HNO<sub>3</sub>-treated wood (19~31%) and distilled water-treated wood (18~35%). Adsorption behavior of copper onto both raw and HNO<sub>3</sub>-treated woods was mainly attributed to interaction with carboxylic acid group. For NaOH-treated wood, carboxylate ion produced by hydrolysis was a major functional group responsible for Cu sorption. NaOH treatment of wood changed the ester and carboxylic acid groups into carboxylate group, whereas HNO<sub>3</sub> treatment did not affect the production of functional groups which could bind copper. A pseudo second-order kinetic model fitted well for the sorption of copper ion onto NaOH-treated wood. A batch isotherm test using NaOH-treated wood showed that equilibrium sorption data were better represented by the Langmuir model than the Freundlich model.

**Key words:** pine wood, adsorption, copper(II) ion, NaOH, carboxylate

**주제어:** 소나무 목질, 흡착, 구리(II) 이온, NaOH, 카르복시산염

#### 1. 서론

현재 알려진 유독성 중금속들(As, Cd, Cu, Cr, Co, Hg, Pb, Se, Zn 등)은 다양한 이동 매체를 통해서 생태계에 축적되어 동식물과 인간의 건강에 악영

향을 미치고 있다. 생태계를 보호하고 중금속 물질에 의한 오염을 방지하기 위하여 중금속의 제거 및 처리를 위한 다각적인 노력이 이루어지고 있다. 수중에 존재하는 중금속 제거를 위한 방법으로는 응집침전법, 중화법, 증발법, 역삼투법, 전기투석법, 용매추출법, 시멘트화, 이온교환법, 흡착법, 미생물을 이용한

\*Corresponding author Tel: +82-33-250-6353, FAX: +82-33-254-6357, E-mail: yeong@kangwon.ac.kr (Kim, Y.K.)

생물학적 방법 등이 있다. 이러한 방법들 중에서 이온교환법과 흡착법은 중금속 이온을 낮은 농도 수준으로 제거할 수 있어 상당히 효과적인 공정으로 고려되고 있으나, 고가의 수지(resin)나 활성탄(activated carbon)은 물질의 회수나 재사용이 병행되지 않을 경우 경제적인 측면에서 제한을 받을 수 있다. 최근 들어 가격이 저렴하고 중금속 이온과 상당히 친화력이 있는 천연의 lignocellulosic 물질이 중금속 제거를 위한 흡착제(adsorbent)로 고려되고 있다(Bailey et al., 1999).

중금속 제거를 위한 연구에 이용되고 있는 천연의 lignocellulosic 물질들 중에서 대표적인 목질계 자원으로는 수피(bark)와 목질(wood)이 있다. 이들은 주로 cellulose, hemicellulose, lignin으로 이루어져 있으며, 구성물의 화학적 구조는 중금속과 결합할 수 있는 hydroxyl, carboxylic, phenolic 작용기 등으로 되어 있어 이온교환수지나 활성탄과 같은 화학적 특성을 나타낸다(Gaballah et al., 1997; Rowell, 2004). 또한 다양한 중금속(As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Hg, Pb, Zn 등)과 결합할 수 있는 것으로 알려져 있으며(Gaballah and Kilbertus, 1998; Saeed et al., 2005; Šćiban and Klačnja, 2004), 다른 흡착제와 같이 재생도 가능하다(Al-Asheh and Duvnjak, 1997; Saeed et al., 2005). 이러한 목질계 천연자원은 지역적으로 이용하기가 쉽고, \$2.0-\$4.0/kg의 비용이 드는 활성탄이나 이온교환수지에 비교하여 가격면에서 저렴할 것으로 예측되고 있다(Al-Asheh and Duvnjak, 1997). 목질과 수피를 이용한 기존의 연구들에서, 중금속 제거효과는 나무의 종류를 비롯하여 입자 크기, 중금속 종류 및 농도, 수용액의 pH 등에 따라 차이를 나타내었다(Al-Asheh and Duvnjak, 1997; Gaballah and Kilbertus, 1998; Min et al., 2004; Saeed et al., 2005; Šćiban and Klačnja, 2004.). 또한 tannins와 terpenes 등과 같은 유기 화합물이 수중으로 용출되는 것을 방지하고 중금속과의 결합능력을 향상시키기 위한 목적으로 산(acid), 알칼리(alkali), formaldehyde(HCHO), ethylamine(CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) 등을 이용한 화학적인 전처리를 하고 있다(Morita et al., 1987; Gloaguen and Morvan, 1997; Min et al., 2004; Šćiban et al., 2006). 그러나 사용한 나무 종류와 적용한 전처리 방법이 달라서 중금속 제거에 대한 전처리 효과를 평가하는 것

이 쉽지 않다.

본 연구에서는 우리나라에서 생육하고 있는 소나무(*Pinus densiflora*)의 목질을 이용하여 중금속 흡착제로서 목질계 자원의 활용성 평가에 기초가 되는 중금속의 흡착특성을 조사하였다. 구체적으로는 Cu(II)를 대상으로 산과 염기를 이용한 목질의 전처리 효과와 pH, 반응시간, Cu(II) 농도 등의 조건변화에 따른 흡착특성을 조사하였다. 그리고 유사 2차(pseudo second-order) 동역학 모델, Langmuir 모델, Freundlich 모델을 이용하여 목질에 의한 Cu(II)의 흡착속도와 흡착평형을 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 목질의 전처리

채취한 소나무(*Pinus densiflora*)의 목질은 자연 건조 후 Wiley Mill로 분쇄하였으며, 표준체(Sieve No. 60, 100)를 이용하여 0.15~0.25mm 범위의 크기인 목질만을 선별하였다. 그리고 산과 염기, 그리고 증류수를 이용하여 목질의 전처리를 수행하였다. 먼저, 산을 이용한 목질의 처리방법은 1N HNO<sub>3</sub> 용액 1L에 목질 50g을 넣고 상온에서 1시간 동안 반응시킨 후 filter를 이용하여 목질을 회수하였다. 그리고 염기를 이용한 처리방법으로는 1N NaOH 용액 1L에 목질 50g을 넣고 1시간 동안 반응시킨 이후에 filter를 이용하여 목질을 회수하였다. HNO<sub>3</sub>와 NaOH으로 각각 반응시킨 목질은 증류수를 이용하여 세척수의 pH가 일정한 수준(약 5~6)에 도달할 때까지 여러 차례 세척을 수행하였다. 마지막으로 대조군(control)으로는 증류수만으로 세척한 목질을 준비하였다. 세척 과정을 끝낸 모든 목질은 50°C에서 24시간 건조 후 desiccator에서 보관하여 사용하였다. 본 논문에서 편의상 1N HNO<sub>3</sub>를 이용하여 처리한 목질은 ATW(acid-treated wood), 1N NaOH로 처리한 목질은 BTW(base-treated wood), 그리고 증류수로 세척한 목질은 WTW(water-treated wood)로 각각 표기하였다.

### 2.2. 흡착작용기 규명을 위한 목질의 에스테르화(esterification)와 가수분해(hydrolysis) 목질의 전처리 효과를 규명하기 위해 준비한 ATW

와 BTW 외에 별도로 본 연구에서는 carboxylic acid(COOH)와 carboxylate(COO<sup>-</sup>) 작용기가 Cu(II) 결합에 미치는 영향을 알아보기 위하여 에스테르화(esterification) 반응과 산/염기에 의한 가수분해(hydrolysis) 반응을 이용하였다. 에스테르화는 산촉매반응(acid catalyzed reaction)에 의하여 carboxylic acid와 alcohol로부터 ester를 생성시키는 반응으로서, 화학반응식은 다음과 같다.



식 (1)에 따른 목질의 에스테르화 반응을 위해서 1L reagent bottle에 99.9% CH<sub>3</sub>OH 633mL과 HCl(conc.) 5.4mL을 혼합하여 제조한 산성의 methanol 용액과 목질 9g를 각각 넣고, 60°C에서 48시간 동안 교반시켰다(Tiemann et al., 1999). 반응 과정에서 methanol의 증발을 방지하기 위해 bottle 상부에 reflux condenser를 설치하였다. 반응이 종료된 후에는 methanol 용액으로부터 목질을 회수하여 세척수의 pH가 5가 될 때까지 증류수로 수회 세척한 다음 50°C에서 24시간 동안 건조시켰다.

그리고 에스테르화시킨 목질의 Cu(II) 흡착에 산 또는 염기에 의한 가수분해(hydrolysis) 반응을 통하여 carboxylic 또는 carboxylate 작용기의 흡착 효과를 평가하기 위하여 에스테르화시킨 목질을 다음과 같은 방법으로 가수분해시켰다. 먼저, 염기를 이용한 가수분해 반응을 위해서는 에스테르화 반응을 적용하여 처리한 목질 10g을 1N NaOH 용액 200mL에 넣고 1시간 동안 반응시켰다. 반응 이후에는 목질을 증류수로 수회 세척한 다음 50°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 그리고 산을 이용한 가수분해 반응에서는 에스테르화 반응으로 처리한 목질 10g을 1N HNO<sub>3</sub> 용액 200mL에 넣고 1시간 동안 반응시킨 후 목질을 증류수로 수회 세척한 다음 50°C에서 24시간 동안 건조시켰다.

### 2.3. 흡착실험

목질과 Cu(II)과의 모든 등온흡착실험은 회분식(batch)으로 수행하였으며, 실험에서 사용한 Cu(II) 수용액은 CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O(Aldrich-Sigma Inc.)를 증류수에 용해시켜 준비하였다.

Cu(II) 흡착에 있어 수용액의 초기 pH에 따른 목질의 전처리 효과를 알아보기 위한 실험에서는 Cu(II) 농도가 50mg/L인 수용액 200mL을 500mL Erlenmeyer flask에 넣고 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 또는 6N NaOH를 이용하여 수용액의 초기 pH를 3, 4, 5, 6으로 각각 조정하였다. 그런 다음 준비한 목질 시료 3g씩을 각각 첨가한 후 20°C에서 150rpm으로 180분 동안 반응시켰다.

수용액의 Cu(II) 농도와 반응시간에 따른 영향을 알아보기 위하여 50mg/L에서 200mg/L 범위의 Cu(II) 수용액을 제조하여 pH를 5.0으로 조절한다. 각 농도에 해당하는 수용액 200mL를 500mL Erlenmeyer flask에 넣은 후 목질 시료 3g을 각각 첨가하였다. 그리고 반응시간에 따른 실험은 반응시간별로 5, 10, 20, 30, 50, 100, 180분에 대하여 각각 20에서 150rpm으로 회전시키면서 수행하였다.

모든 등온 흡착실험에는 실험 자료의 QA(quality assurance)/QC(quality control)를 위해 목질 시료를 첨가하지 않은 대조군 실험을 포함시켰다. 그리고 반응 후 수용액은 0.45µm membrane filter(Millipore)를 이용하여 여과하였으며, Cu(II)의 농도는 원자흡광분광기(model novAA 300, Analytik Jena, Germany)를 사용하여 분석하였으며, 수용액의 pH는 pH meter(model 710A, Orion)를 이용하여 측정하였다. 반응시간  $t$ 에서 흡착된 Cu(II)의 양은 다음 식에 근거하여 계산하였다.

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (2)$$

여기서,  $q_t$ 는 시간  $t$ 에서 흡착된 Cu(II)의 양(mg/g),  $C_0$ 는 수용액에서의 초기 Cu(II) 농도(mg/L),  $C_t$ 는 시간  $t$ 에서 수용액에 존재하는 Cu(II) 농도(mg/L),  $V$ 는 수용액의 용량(L), 그리고  $m$ 은 첨가한 목질의 양(g)이다.

### 2.4. 흡착속도와 흡착평형 모델

본 연구에서는 유사 2차 동역학 모델식(Ho and McKay, 2000)을 적용하여 평형상태에서의 Cu(II) 흡착량과 속도상수를 결정하고자 하였다. 수용액에서 목질계 흡착제와 중금속의 흡착 반응이 유사 2차 동역학 모델과 잘 부합한다는 것은 이미 여러 연구자들

에 의해 입증된바 있는데 (Min et al., 2004; Saeed et al., 2005; Shin et al., 2007), 이는 흡착제와 중금속 사이의 화학적 흡착(chemisorption)에 기인한 결과이다. 또한 유사 2차 모델은 1차 모델에 비교하여 평형상태에서의 흡착량을 구하는데 유용하다. 유사 2차 모델 식은 임의시간에 대한 흡착량과 평형상태에 대한 흡착량의 관계를 이용하여 식 (3)과 같이 표현할 수 있다:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

여기서,  $k_2$ 는 유사 2차 반응속도 상수(g/mg/min)이고,  $q_e$ 는 평형상태에서의 흡착량(mg/g)이다.

경계조건을  $t=0$ 에서  $t=t$ ,  $q_t=0$ 에서  $q_t=q_t$ 로 하여 식 (3)을 적분하면 다음과 같다:

$$\frac{t}{q_1} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t = \frac{1}{v_0} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

여기서,  $v_0$ 는 초기 흡착속도(mg/g/min)이다. 식 (4)에서  $t/q_1$ 와  $t$ 는 선형 관계를 나타내며, 이로부터  $q_e$ 와  $k_2$  그리고  $v_0$ 를 구할 수 있다.

목질에 의한 흡착평형을 평가하기 위해 Langmuir 모델 (Langmuir, 1918)과 Freundlich 모델 (Freundlich, 1907)을 사용하였다. Langmuir 모델은 균일한 표면에서 단층(monolayer) 흡착을 한다는 가정에서 다음 식과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

여기서,  $q_{\max}$ 는 평형상태에서의 최대 흡착량(mg/g),  $C_e$ 는 평형상태에서의 수용액내 흡착질의 농도(mg/L), 그리고  $b$ 는 흡착에너지를 나타내는 Langmuir 상수(L/mg)이다.

Freundlich 모델은 불균일한 흡착점과 다층(multilayer) 흡착을 가정하고 있으며, 다음 식과 같이 표현된다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

여기서  $K_F$ 는 흡착력(sorption capacity) [(mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>]이고,  $1/n$ 은 흡착강도(sorption intensity)를

나타내는 Freundlich 상수이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 목질의 전처리 효과와 pH 영향

목질의 전처리 방법에 따른 Cu(II)의 흡착 효율을 비교하기 위하여 Cu(II) 농도가 50mg/L이고 pH가 3~6 범위에 있는 수용액을 대상으로 회분식 흡착 실험을 수행하였으며, Fig. 1은 흡착실험으로부터 얻은 결과이다. Cu(II)는 pH 6 이하에서 Cu<sup>2+</sup>로 안정하게 존재하지만 pH 7 이상에서는 거의 모든 Cu(II)가 tenorite 형의 침전물로 존재하기 때문에 (양 등, 2005), 이러한 영향을 배제하기 위하여 pH 3~6 범위에서 실험을 수행하였다. Cu(II) 농도가 50mg/L 인 수용액에서 ATW와 BTW, 그리고 WTW에 의한 Cu(II) 제거율은 각각 19~31%, 96~99%, 18~35% 범위이었으며, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 ATW와 BTW, 그리고 WTW의 Cu(II) 흡착량은 각각 0.65~1.08mg/g, 3.05~3.30mg/g, 0.63~1.17mg/g 범위이었다. 주어진 pH 범위에서 NaOH를 이용하여 수피를 전처리한 BTW의 Cu(II) 흡착 효율이 HNO<sub>3</sub>로 전처리한 ATW나 증류수로 세척한 WTW의 흡착 효율보다 높은 것으로 나타났다.

일반적으로 수용액의 pH는 중금속 흡착에 영향을

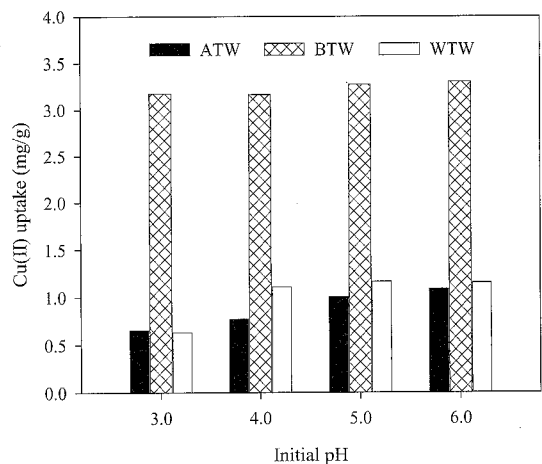
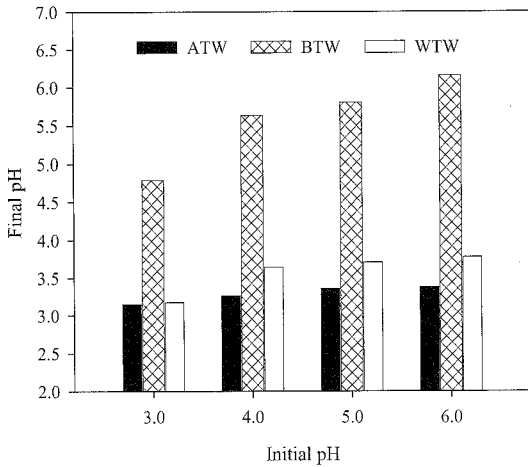
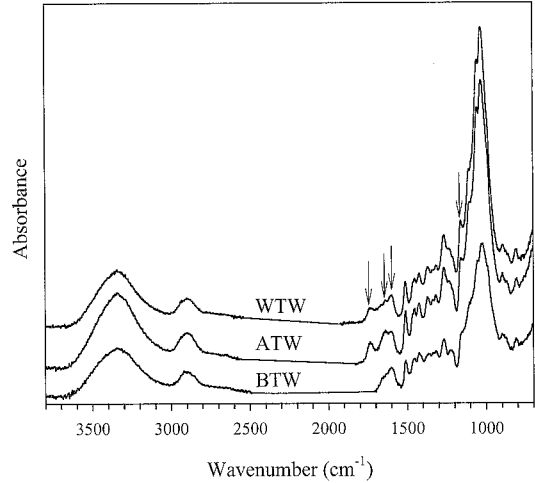


Fig. 1. Effect of the treatment of wood on Cu(II) removal in the pH range of 3-6 for initial Cu(II) concentration of 50mg/L. ATW: acid-treated wood; BTW: base-treated wood; WTW: water-treated wood.



**Fig. 2.** Final pH in aqueous solution after sorption of Cu(II) by ATW (acid-treated wood), BTW (base-treated wood), and WTW (water-treated wood) at 20°C for 3 hr. Initial Cu(II) concentration was 50mg/L.

미칠 수 있는데, 본 실험의 경우 주어진 pH 범위에서 수용액의 pH가 Cu(II) 흡착에 미치는 효과는 크지 않았다. 수용액의 초기 pH에 따른 Cu(II) 흡착량의 차이는 WTW의 경우 최대 0.54mg/g 이하였으며, ATW와 BTW의 경우는 각각 0.43mg/g과 0.14mg/g 이하였다. Fig. 2는 목질을 이용한 흡착 반응(180분) 이후 수용액에서 측정된 최종 pH의 결과이다. WTW와 ATW를 이용한 실험에서는 수용액의 최종 pH가 초기 pH에 비교하여 감소하는 경향을 나타냈다. 반면에, BTW의 경우는 최종 pH가 초기 pH에 비해 상대적으로 증가하는 경향을 나타냈는데, 초기 pH가 상대적으로 낮은 영역(pH 3과 4)에서 더욱 뚜렷하였다. WTW와 ATW에서 나타난 pH의 감소는 목질로부터의 H<sup>+</sup>의 용출을 의미하며, BTW에서 나타난 pH 증가는 전처리 과정에서 형성되어지는 sodium carboxylate salt의 용해에 따른 결과로 해석된다. BTW의 경우 pH의 증가가 목질의 공극(pore)에서 microprecipitation을 유발할 가능성이 있지만, 최종 pH가 6.2를 넘지 않는 점으로 볼 때 microprecipitation에 의한 Cu(II)의 제거 효과는 흡착작용기에 의한 효과보다는 작을 것으로 판단된다. 또한 BTW를 이용한 흡착 실험의 경우에서 Cu(II) 농도가 높은 수용액일수록 반응 후 최종 pH는 초기 pH에 비해 감소하였다(Cu(II) 86mg/L: pH 5.0→4.87;



**Fig. 3.** FT-IR (fourier transform infrared) spectra of ATW (acid-treated bark), BTW (base-treated bark), and WTW (water-treated bark).

153mg/L: pH 5.0→4.45; 197mg/L: pH 5.0→4.41).

Bio-Rad (Cambridge, USA)의 FTS 3000 FT-IR (fourier transform infrared) spectrophotometer를 이용하여 ATW와 BTW, 그리고 WTW에서 나타나는 IR band의 특성을 비교하였다. Fig. 3의 FT-IR 스펙트럼은 크게 4가지 영역으로 구분할 수 있다: O-H stretching 영역(3200~3400cm<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub> 또는 CH<sub>3</sub>의 C-H stretching 영역(2800~3000cm<sup>-1</sup>), carbonyl group stretching 영역(1550~1800cm<sup>-1</sup>), fingerprint 영역(1550cm<sup>-1</sup> 이하). ATW와 BTW, 그리고 WTW의 FT-IR 스펙트럼간의 가장 두드러지는 차이는 1550 cm<sup>-1</sup>과 1800cm<sup>-1</sup>의 범위에서 나타나는 absorption band이다. Fig. 3에서 1737cm<sup>-1</sup>에 해당하는 absorption peak는 ester group의 C=O stretching이고, 1640cm<sup>-1</sup>은 carboxylic acid group의 C=O stretching인 것으로 판단된다(Barker and Owen, 1999; Min et al., 2004). 1600cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타나는 absorption peak는 aromatic ring의 C=C stretching(1597cm<sup>-1</sup>)과 carboxylate(COO<sup>-</sup>)의 asymmetric stretching(1601cm<sup>-1</sup>)에 해당한다(Min et al., 2004; Shin et al., 2007). 그리고 1159cm<sup>-1</sup>에 해당하는 absorption peak는 ester group의 C-O stretching인 것으로 해석된다. 특히 ATW와 WTW에서 나타난 스펙트럼과 비교하여 BTW의 경우는 1737, 1640, 1159cm<sup>-1</sup>에 해당하는 absorption

peak가 나타나지 않은 반면에, 1601cm<sup>-1</sup>에서 carboxylate(COO<sup>-</sup>)의 asymmetric stretching이 나타나고 있다. 이와 같은 BTW의 FT-IR 스펙트럼은 수피에 존재하는 ester 화합물이나 carboxylic acid 화합물이 NaOH에 의해 다음의 화학반응식[식 (7)과 식 (8)]과 같이 sodium carboxylate salt로 전환된다는 것을 의미하며, 특히 생성된 carboxylate 음이온(COO<sup>-</sup>)이 Cu(II)와 결합하는 작용기가 될 것으로 판단된다. 그리고 ATW와 WTW에서는 COOH 작용기가 결합에 주로 기여할 것으로 추정되었다.



### 3.2. 목질의 흡착 작용기

본 연구에서는 에스테르화 반응과 가수분해 반응을 이용하여 Cu(II) 흡착에 carboxylic acid와 carboxylate가 미치는 영향을 확인하고자 하였으며, Table 1에는 처리하지 않은 목질(raw wood)과 에스테르화 반응으로 처리한 목질, 그리고 가수분해 반응으로 처리한 각각의 목질에 흡착된 Cu(II)의 양을 나타냈다. 에스테르화시킨 목질의 Cu(II) 흡착량은 raw wood의 흡착량(1.18mg/g)에 비교하여 약 98%가 감소된 0.12mg/g이었다. 이러한 Cu(II) 흡착량의 감소는 식 (1)에 따라 목질에 존재하는 carboxylic acid 화합물이 산성의 methanol에 의해 ester 화합물로 전환되었기 때문인 것으로 판단되며, carboxylic acid 작용기가 미치는 효과를 간접적으로 나타내고 있다. 이 결과에 따르면 Cu(II)는 carboxylic acid 작용기의 proton과 치환되어 anionic site에 결합하는 것으로 판단된다.

Table 1에 제시한 결과와 같이 에스테르화 반응에 이어 NaOH를 이용하여 가수분해시킨 목질의

Cu(II) 흡착량(3.39mg/g)은 에스테르화시킨 목질의 Cu(II) 흡착량(0.12mg/g)에 비교하여 3.27mg/g가 증가하였는데, 이러한 결과로부터 에스테르화 반응으로 형성된 ester 화합물이 식 (7)과 같이 NaOH에 의해 sodium carboxylate salt가 생성됨으로써 수용액에서 이온화된 COO<sup>-</sup> 작용기에 Cu(II)가 결합한 것으로 판단할 수 있다. 특히 Table 1에 나타난 NaOH를 이용하여 가수분해시킨 목질의 Cu(II) 흡착량(3.39mg/g)은 Fig. 1에 나타난 BTW의 Cu(II) 흡착량(3.27mg/g)과 매우 유사한 것으로 나타났다. 그러므로 raw wood를 NaOH로 전처리한 목질인 BTW의 경우에서 일어나는 대부분의 Cu(II) 흡착은 식 (7)과 식 (8)의 가수분해반응에 의해 생성되어지는 carboxylate 음이온(COO<sup>-</sup>)과의 결합에 의해 이루어진다고 판단할 수 있다. 한편 sodium carboxylate salt는 carboxylic acid보다 물에 대한 용해도가 더 큰 특성을 갖고 있다. 이상의 결과로부터 본 연구에서 NaOH를 이용하여 전처리한 BTW의 Cu(II) 흡착 효율이 HNO<sub>3</sub>로 전처리한 ATW나 증류수로 세척한 WTW의 흡착 효율보다 높게 나타난 주된 원인에는 가수분해반응에 의해 ester 화합물로부터 새롭게 생성된 COO<sup>-</sup> 작용기에서 비롯된 것으로 해석할 수 있다.

NaOH를 이용한 목질의 가수분해 효과와는 달리 HNO<sub>3</sub>을 이용한 목질의 가수분해는 Cu(II) 흡착에 효과적이지 않은 것으로 나타났다. Table 1과 같이 raw wood를 에스테르화 반응으로 처리한 다음 HNO<sub>3</sub>을 이용하여 가수분해시킨 목질의 Cu(II) 흡착량(0.28mg/g)은 에스테르화시킨 목질의 Cu(II) 흡착량(0.12mg/g)과 비교하여 큰 차이를 나타내지 않았으며, 더욱이 Fig. 1에 제시한 ATW의 Cu(II) 흡착량(1.00mg/g)에도 미치지 못하는 결과를 나타냈다. 이러한 결과는 주어진 반응조건에서는 목질에 존재하는 ester 화합물이 HNO<sub>3</sub>에 의해 Cu(II)와 결합할 수 있는 작용기인 COOH로 가수분해가 잘 되지 않음을

**Table 1.** Effects of esterification and hydrolysis on Cu(II) uptake of wood<sup>a</sup>

	Raw wood	After esterification of raw wood	After hydrolysis of esterified wood	
			1N NaOH	1N HNO <sub>3</sub>
Cu(II) uptake (mg/g)	1.18	0.12	3.39	0.28

<sup>a</sup>3.0g of wood was added to 200 mL of 50 mg/L Cu(II) solution. The solution was shaken at pH 5.0 for 180 min at 20°C. Data shown are average values from duplicate measurements.

반증하는 것이다. 그러므로 실험결과를 근거로 했을 때 HNO<sub>3</sub>을 이용한 목질의 전처리인 Cu(II) 결합에 기여할 수 있는 작용기(COOH)의 추가적인 생성에는 효과가 없는 것으로 판단된다. Fig. 1과 Table 1에 나타난 바와 같이 ATW의 Cu(II) 흡착량은 WTW와 raw wood의 Cu(II) 흡착량과 비교하여 상대적으로 감소하였다. 일반적으로 carbonyl의 첨가반응은 가역적이거나 carbonyl 화합물의 종류에 따라 친핵체(예, 물에서 산소 원자의 고립전자쌍) 공격에 대한 반응성에 차이가 있지만(Menger et al., 1972), 본 연구에서 나타난 HNO<sub>3</sub>로 처리한 목질(ATW)의 상대적으로 낮은 Cu(II) 흡착효율을 볼 때 Cu(II)와의 결합에 주로 관여하는 목질의 carboxylic acid 작용기가 carbonyl 첨가반응에 의해 수화물(hydrate)과 같은 부분적으로 안정한 화합물이 형성됨으로써 비롯된 결과로 가정된다.

### 3.3. BTW의 흡착 동역학과 흡착평형

NaOH로 전처리한 목질인 BTW가 Cu(II)의 흡착에 상대적으로 우수한 효과를 나타냄에 따라 BTW를 이용하여 등온흡착실험을 수행하였다. 초기 Cu(II) 농도와 반응시간의 변화에 따른 BTW의 Cu(II) 흡착량( $q_t$ )을 Fig. 4(a)에 나타내었다. 초기 Cu(II) 농도가 49, 86, 153, 197mg/L인 수용액에서의 BTW에 의한 Cu(II) 제거율은 각각 99, 75, 55, 45%이었으며, Fig. 4(a)와 같이 초기 Cu(II) 농도가 49mg/L에서 197mg/L로 증가함에 따라 BTW의 Cu(II) 흡착량은 3.22mg/g에서 5.94mg/g까지 증가하였다. 반응시간을 고려했을 때 주어진 실험조건에서 Cu(II)의 흡착은 초기 10분 이내에서 빠르게 진행되었으며, 특히 10분 이내에서 BTW에 흡착된 Cu(II)의 양은 평형상태에서의 흡착량의 약 90% 이상을 차지하였다. 그리고 대부분 BTW에 의한 Cu(II)의 흡착은 20분 정도 경과 후 흡착 평형에 도달하였다.

본 연구에서는 BTW에 의한 평형상태에서의 Cu(II) 흡착량과 속도상수를 알아보기 위하여 Fig. 4(b)와 같이 실험자료를 유사 2차 동역학 모델[식 (4)]에 적용하였으며, 구한 동역학 상수들을 Table 2에 요약하였다. 각 농도에 대한 동역학 실험자료와 유사 2차 모델식의 상관계수( $R^2$ ) 값은 0.999 이상으로서 BTW의 Cu(II) 흡착이 유사 2차 동역학 모델

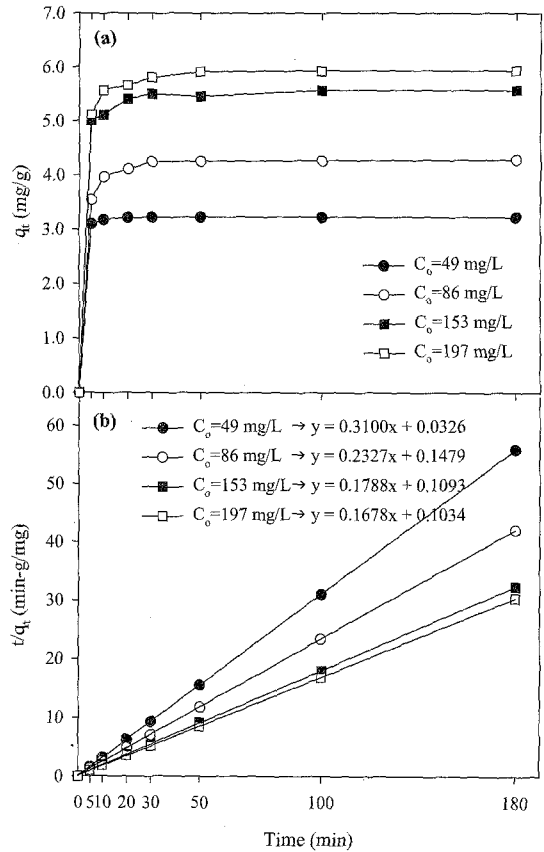


Fig. 4. (a) Cu(II) sorption capacity and (b) pseudo second-order adsorption kinetic for BTW (base-treated bark) at different initial concentrations. Solution pH was maintained at 5.0.

에 잘 부합하는 것으로 나타났다. 유사 2차 동역학 모델은 속도제한단계(rate-limiting step)가 흡착체와 흡착질 사이의 전자 공유 또는 교환을 통한 원자가력(valence force)이 수반되는 화학적 흡착(chemisorption)이라는 가정에 기초한다(Ho and McKay, 2000). 그러므로 BTW와 Cu(II)의 반응이 유사 2차 동역학 모델에 잘 부합된다는 것은 흡착이 화학적 흡착에 기인한 결과라는 것을 간접적으로 나타낸다. Table 2는 초기 Cu(II) 농도가 평형에 도달하는데 필요한 접촉시간에 영향을 미치고, 흡착량은 초기 농도가 높은 조건에서 증가한다는 것을 보여주고 있다. 유사 2차 동역학 모델로부터 구한  $q_e$  값은 초기 Cu(II) 농도가 49mg/L에서 197mg/L로 증가함에 따라 3.23mg/g에서 5.96mg/g로 증가하였는데, 모델로 구한  $q_e$  값들은 실험으로부터 구한  $q_e$  값들과 잘

**Table 2.** Pseudo second-order kinetic constants for BTW(base-treated wood) at different initial Cu(II) concentrations

$C_0$ (mg/L)	$q_0$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg/min)	$v_0$ (mg/g/min)	$R^2$
48.83	3.23	2.95	30.67	0.9999
85.89	4.30	0.36	6.76	0.9999
152.77	5.59	0.29	9.15	0.9999
197.47	5.96	0.27	9.67	0.9999

일치하였다. 유사 2차 속도상수  $k_2$  값은 초기 Cu(II) 농도가 높을수록 감소하였으며, Cu(II) 농도 49mg/L에 대한  $k_2$  값은 2.95g/mg/min으로서 Cu(II) 농도 86~197mg/L 범위에서의  $k_2$  값보다 8.2~10.9배 높았다. 초기 Cu(II) 농도 49mg/L에 대한 초기 흡착속도  $v_0$ 는 30.67mg/g/min으로서 86mg/L 이상의 농도에서 나타낸 값(6.76~9.67mg/g/min)보다 상대적으로 높았는데, 이는 86mg/L 이상의 농도에서 나타낸  $k_2$  값이 상대적으로 매우 작기 때문에 나타난 결과이다. 이와 같이 Cu(II) 농도가 낮은 조건에서 동역학 상수  $k_2$ 와  $v_0$ 가 증가하는 것으로 볼 때 BTW는 50mg/L 이하의 Cu 농도를 함유한 폐수의 처리에 효과적일 것으로 판단된다.

흡착평형에 대한 예측은 다른 운전조건하에서 공정의 설계 및 운전 최적화를 위하여 중요한 부분이다. 흡착평형 결과를 이용하여 중금속 농도와 흡착제 양의 관계로부터 흡착량 및 친화도를 알 수 있다. Fig. 4(a)의 흡착실험결과를 식 (5)의 Langmuir 모델식과 식 (6)의 Freundlich 모델식에 적용하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Langmuir 등온식에 의한 BTW의 이론적 Cu(II)의 최대 흡착량( $q_{max}$ )과 흡착 에너지  $b$ 는 각각 6.11mg/g와 0.21L/mg이었다. Langmuir 등온식의 기본적인 특성은 무차원 상수인 separation factor(RL)로 나타낼 수 있다(McKay et al., 1982).

$$R_L = 1/(1 + bC_0) \quad (9)$$

**Table 3.** Isotherm constants for Cu(II) adsorbed onto BTW (base-treated wood)

Wood	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	$q_{max}^a$	$b^b$	$R^2$	$K_F^c$	$n$	$R^2$
BTW	6.11	0.21	0.9934	3.37	9.07	0.9357

<sup>a</sup> $q_{max}$ (mg/g); <sup>b</sup> $b$ (L/mg); <sup>c</sup> $K_F$ [(mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>]

**Table 4.** Type of isotherm for various RL (McKay et al., 1982)

$R_L$	Type of isotherm
$R_L > 1$	Unfavorable
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

여기서  $b$ 는 Langmuir 상수이고,  $C_0$ 는 Cu(II)의 초기농도(mg/L)이다. Table 4에 나타낸 바와 같이  $R_L$  값은 등온식의 형태를 의미한다. McKay et al.(1982)에 따르면 0에서 1 사이의  $R_L$  값은 양호한(favorable) 흡착을 의미하는데, 초기 Cu(II) 농도 49~197mg/L에 대한  $R_L$  값은 0.09에서 0.02이었다.

Freundlich 상수인  $K_F$ 와  $1/n$ 은 각각 3.39(mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>과 0.11인 것으로 나타났다.  $K_F$ 와  $n$  값이 클수록 흡착제 단위 g에 대한 중금속 흡착량이 높아 지는데,  $n$  값이 1에서 10 범위를 나타내면 좋은 흡착을 기대할 수 있다(Kadirvelu and Namasivayam, 2000). BTW의 Cu(II) 흡착은 상관계수( $R^2$ )가 0.9357인 Freundlich 등온식 보다는 상관계수( $R^2$ )가 0.9934인 Langmuir 등온식으로 상대적으로 더 잘 표현되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 국내에서 생육하고 있는 소나무 종류인 *Pinus densiflora*로부터 채취한 목질을 NaOH, HNO<sub>3</sub>, 그리고 증류수로 전처리하여 수용액으로부터 Cu(II)의 제거를 위한 흡착실험을 수행하였으며, 실험을 통하여 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) Cu(II) 농도가 50mg/L이고 pH가 3~6 범위에 있는 수용액을 대상으로 한 회분식 흡착실험에서 1N NaOH 용액을 이용하여 전처리한 목질의 Cu(II) 흡착효율(96~99%)이 1N HNO<sub>3</sub> 용액으로 전처리한



목질(19~31%)과 증류수로 세척한 목질(18~35%)보다 높은 것으로 나타났다.

2) 목질의 주요 Cu(II) 결합 작용기는 carboxylic acid(COOH)인 것으로 확인되었으며, 특히 NaOH를 이용하여 전처리한 목질에서 나타나는 상대적으로 높은 Cu(II) 흡착효율은 목질에 존재한 ester 화합물과 carboxylic acid 화합물이 가수분해되어 sodium carboxylate salt가 생성되는 것에서 비롯되었다고 할 수 있다. 그러나 실험에서 적용한 HNO<sub>3</sub>을 이용한 목질의 전처리는 Cu(II) 결합에 기여할 수 있는 작용기(COOH)의 추가적인 생성에는 효과가 없는 것으로 나타났다.

3) NaOH를 이용하여 전처리한 목질의 Cu(II) 흡착은 유사 2차 동역학 모델로 설명이 가능하였으며, 실제 흡착량과 이론 흡착량이 거의 일치하였다. Cu(II)의 최대 흡착량은 5.96mg/g이었으며, Cu(II) 농도가 50mg/L 이하인 폐수에 효과적일 것으로 판단되었다. 그리고 회분식 흡착실험으로부터 얻은 실험 결과를 흡착평형 모델에 적용한 결과 흡착평형은 Freundlich 모델식보다는 Langmuir 모델식에 의해 잘 표현될 수 있었다.

## 사 사

본 연구의 수행은 강원지역환경기술개발센터의 지원으로 가능하였으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 양재규, 유목련, 이승목 (2005) 중금속 제거용 흡착로서 키크광사 적용, *대한환경공학회지*, 27(11), pp. 1180-1185.
- Al-Ashheh, S. and Duvnjak, Z. (1997) Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark, *J. Hazard. Mater.*, 56(1), pp. 35-51.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., and Adrian, D.D. (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.*, 33(1), pp. 2469-2479.
- Barker, B. and Owen, N.L. (1999) Identifying soft woods and hard-woods by infrared spectroscopy, *J. Chem. Educ.*, 76(12), pp. 1706-1709.
- Freundlich, H. (1907) Ueber die adsorption in loesungen, *Z. Phys. Chem.*, 57, pp. 385-470.
- Gaballah, I. and Kilbertus, G. (1998) Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solution and industrial effluents using modified barks, *J. Geochem. Explor.*, 62, pp. 241-286.
- Gaballah, I., Goy, D., Allain, E., Kilbertus, G., and Thauront, J. (1997) Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks, *Metall. Mater. Trans. B*, 28B(1), pp. 13-23.
- Gloaguen, V. and Morvan, H. (1997) Removal of heavy metal ions from aqueous solution by modified barks, *J. Environ. Sci. Heal.*, A32(4), 901-912.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Res.*, 34(3), pp. 735-742.
- Kadirvelu, K. and Namasivayam, C. (2000) Agricultural by-products as metal adsorbents: sorption of lead (II) from aqueous solutions onto coir-pith carbon, *Environ. Technol.*, 21(10), pp. 1091-1097.
- Langmuir, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40, pp. 1361-1403.
- McKay, G., Blair, H.S., and Gardener, J.R. (1982) Adsorption of dyes on chitin I. equilibrium studies, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27(8), pp. 3043-3057.
- Menger, F.M., Goldsmith, D.J., and Mandell, L. (1972) *Organic Chemistry: A Concise Approach*, W.A. Benjamin, Menlo Park, Calif.
- Min, S.H., Han, J.S., Shin, E.W., and Park, J.K. (2004) Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper bark, *Water Res.*, 38(5), pp. 1289-1295.
- Morita, M., Higuchi, M., and Sakata, I. (1987) Binding of heavy metal ions by chemically modified woods, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34(3), pp. 1013-1023.
- Rowell, R.M. (2004) *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press, BocaRaton, FL.
- Saeed, S., Akhter, M.W., and Iqbal, M. (2005) Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent, *Sep. Purif. Technol.*, 45(1), pp. 25-31.
- Šćiban, M. and Klačnja, M. (2004) Wood sawdust and wood originate materials as adsorbents for heavy metal ions, *Holz Rob Werkst.*, 62(1), pp. 69-73.
- Šćiban, M., Klačnja, M., and Krbić, B. (2006) Modified soft wood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water, *J. Hazard. Mater.*, 136(2), pp. 266-271.
- Shin, E.W., Karthikeyan, K.G., and Tshabalala, M.A. (2007) Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood, *Bioresource Technol.*, 98(3), pp. 588-594.
- Tiemann, K.J., Gardea-Torresdey, J.L., Gamez, G., Dokken,

K., Sias, S. (1999) Use of X-ray absorption spectroscopy and esterification to investigate Cr(III) and Ni(II) Ligands in

alfalfa biomass, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(1), pp. 150-154.