

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

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

김 하 나* 박 세 근** 양 경 민* 김 영 관***
Kim, Ha-Na Park, Se-Keun Yang, Kyung-Min Kim, Yeong-Kwan

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 HNO₃, and distilled water, respectively, to examine the effect of pretreatment. Within the tested pH range between 3 and 6, copper adsorption efficiency of NaOH-treated wood(96~99%) was superior to the HNO₃-treated wood(19~31%) and distilled water-treated wood(18~35%). The efficiency of copper removal by wood enhanced with increasing solution pH and reached a maximum copper ion uptake at pH 5~6. Adsorption behavior of copper onto both raw and HNO₃-treated woods was mainly attributed to interaction with carboxylic acid group. For NaOH-treated wood, carboxylate ion produced by hydrolysis or saponification was a major functional group responsible for Cu sorption. NaOH treatment of wood changed the ester and carboxylic acid groups into carboxylate group, whereas HNO₃ 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.

키워드 : 소나무목질, 흡착, 구리(II) 이온, NaOH, 카르복시산염

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

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 악영향을 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,

* 강원대학교 환경공학과 석사과정

** 강원대학교 환경공학과 공학박사

*** 강원대학교 환경공학과 교수, 공학박사

미생물을 이용한 생물학적 방법 등이 있다[7]. 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)의 사용으로 인해 물질의 회수 및 재사용이 병행되지 않을 경우 경제적인 측면에서 제한을 받고 있다. 최근 들어서는 중금속 이온의 경제적이고 친환경적인 처리를 위해 중금속 이온과 친화력이 있는 농업이나 임산물의 천연자원을 활용하는 연구에 많은 관심을 가져오고 있다. 특히 목질계 자원은 \$2.0-\$4.0/kg의 비용이 드는 활성탄이나 이온교환수지에 비교하여 상당히 저렴할 뿐만 아니라 재생이 가능하다는 장점도 지니고 있어 활용가치가 높은 중금속 흡착제로 고려되고 있다[1]. 임산물에 해당하는 대표적인 biosorbent로는 목질(wood), 수피(bark), 나뭇잎(leaf)이 해당된다.

목질이나 수피는 주로 cellulose, hemicellulose, lignin으로 이루어져 있으며, 구성물의 화학적 구조는 중금속과 결합할 수 있는 carboxyl과 hydroxyl 등의 작용기로 되어 있어 이온교환수지나 활성탄과 같은 화학적 특성을 나타낸다[6][13]. 목질과 수피를 이용한 중금속 제거에 대해 고찰한 문헌[6]에 따르면 목질이나 수피의 Cu retention capacity는 18.5~115 mg/g인 것으로 보고되고 있다. 그리고 Cu²⁺의 제거는 다음과 같은 반응에 의해 이루어질 수 있는 것으로 가정되었다: polysaccharides의 carboxylic 작용기와 반응, 수화된 Cu²⁺ 이온과 cellulose의 수소결합, 리그닌의 phenolic 작용기와 complex 형성. 기존의 연구들에서는 tannins와 terpenes 등과 같은 유기 화합물이 수중으로 용출되는 것을 방지하고 중금속과의 결합능력을 향상시키기 위한 목적으로 산(acid), 알칼리(alkali), formaldehyde(HCHO), ethylamine(CH₃-CH₂-NH₂) 등을 이용한 화학적인 전처리를 하고 있다[12][7][11][15]. 그러나 연구자들에 따라 사용한 목질이나 수피에 적용한 전처리 방법이 달라서 중금속 제거에 대한 전처리 효과를 평가하는 것이 쉽지 않다.

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

2. 재료 및 방법

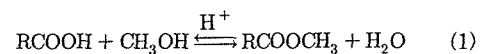
2.1 목질과 Cu(II) 용액

소나무 일종인 *Pinus densiflora*로부터 채취한 목질은 자연 건조 후 Wiley Mill로 분쇄하였으며, 표준체(Sieve No. 60, 100)를 이용하여 0.15~0.25 mm 범위의 크기인 입상 형태의 목질만을 선별하였다. 그리고 산과 염기, 그리고 증류수를 이용하여 목질의 전처리를 수행하였다. 먼저, 산을 이용한 목질의 처리방법은 1N HNO₃ 용액 1L에 목질 50g을 넣고 상온에서 24시간 동안 반응시킨 후 목질을 회수하여 증류수로 세척하였다. 그리고 염기를 이용한 처리방법으로는 1N NaOH 용액 1L에 목질 50g을 넣고 24시간 이후에 목질을 회수하여 증류수로 세척하였다. 마지막으로 대조군(control)으로서 증류수를 이용한 방법은 목질 50g을 증류수만을 이용한 세척으로 수행하였다. 목질의 전처리에 사용된 3가지 방법에서 증류수를 이용한 세척 과정은 세척수의 pH가 약 5가 될 때까지 수행하였다. 세척 과정을 끝낸 모든 목질은 50 °C에서 24시간 건조 후 desiccator에서 보관하여 사용하였다. 본 논문에서 편의상 1N HNO₃를 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.

실험에서 사용한 Cu(II) 수용액은 Simga-Aldrich로부터 구입한 CuSO₄·5H₂O 시약을 사용하여 증류수에 용해시켜 준비하였다.

2.2 목질의 에스테르화(esterification)와 가수분해(hydrolysis)

본 연구에서는 목질과 Cu(II)의 결합에 carboxylic acid(COOH)와 carboxylate(COO⁻) 작용기가 미치는 영향을 알아보기 위하여 에스테르화(esterification) 반응과 산/염기에 의한 가수분해(hydrolysis) 반응을 이용하였다. Esterification은 산촉매반응(acid catalyzed reaction)에 의하여 carboxylic acid와 alcohol로부터 ester를 생성시키는 반응으로서, 화학반응식은 다음과 같다.



목질의 esterification 반응을 위해서 1L reagent bottle에 99.9% CH₃OH 633 mL와 HCl(conc.) 5.4 mL를 혼합하여 제조한 산성의 methanol 용액과 목질 9 g을 각각 넣고, 60 °C에서 48시간 동안 교반시켰다[17]. 반응 과정에서 methanol의 증발을 방지하기 위해 bottle 상부에 reflux condenser를

설치하였다. 반응이 종료된 후에는 methanol 용액 으로부터 목질을 회수하여 세척수의 pH가 5가 될 때까지 증류수로 수회 세척한 다음 50 °C에서 24 시간 동안 건조시켰다.

염기를 이용한 가수분해 반응을 위해서는 esterification 반응을 적용하여 처리한 목질 10 g 을 1N NaOH 용액 200 mL에 넣고 24시간 동안 반응시켰다. 반응 이후에는 목질을 증류수로 수회 세척한 다음 50°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 그리고 산을 이용한 가수분해 반응에서는 esterification 반응으로 처리한 목질 10 g을 1N HNO₃ 용액 200mL에 넣고 24시간 동안 반응시킨 후 목질을 증류수로 수회 세척한 다음 50 °C에서 24시간 동안 건조시켰다.

2.3 흡착실험

목질과 Cu(II)과의 모든 등온흡착실험은 회분 식(batch)으로 수행되었다. 먼저, Cu 흡착에 있어 수용액의 초기 pH에 따른 목질의 전처리 효과를 알아보기 위한 실험에서는 Cu 농도가 50 mg/L인 수용액 200 mL를 500 mL Erlenmeyer flask에 넣고 5N H₂SO₄ 또는 6N NaOH를 이용하여 수용액 의 초기 pH를 3, 4, 5, 6으로 각각 조정하였다. 그런 다음 준비한 목질 시료 3g씩을 각각 첨가한 후 20°C에서 150 rpm으로 180분 동안 반응시켰다.

수용액의 Cu 농도와 반응시간에 따른 영향을 알아보기 위하여 50 mg/L에서 20 0mg/L 범위의 Cu 수용액을 제조하여 pH를 5.0으로 조절한 다음, 각 농도에 해당하는 수용액 200 mL를 500 mL Erlenmeyer flask에 넣은 후 목질 시료 3g을 각각 첨가하였다. 그리고 반응시간에 따른 실험은 반응 시간별로 5, 10, 20, 30, 50, 100, 180분에 대하여 각각 20 °C에서 150 rpm으로 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, Cu의 농도는 원자흡광분광기(model novAA 300, Analytik Jena, Germany)를 사용하여 분석하였으며, 수용액 의 pH는 pH meter(model 710A, Orion)를 이용하여 측정하였다. 반응시간 t 에서 흡착된 Cu(II)의 양은 다음 식에 근거하여 계산하였다.

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

여기서, q_t 는 시간 t 에서 흡착된 Cu의 양(mg/g), C_o 는 수용액에서의 초기 Cu 농도(mg/L), C_t 는 시간 t 에서 수용액에 존재하는 Cu 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[8]을 적용하여 Cu(II)의 흡착량과 속도상수를 결정하고자 하였다. 유사 2차(pseudo second-order) 모델식은 시간에 따른 흡착량과 평형상태에서의 흡착량을 사용하여 다음과 같이 표시된다:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

여기서, k_2 는 유사 2차 반응속도 상수(g/mg/min)이다

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

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

초기 흡착속도를 v_o (mg/g/min)라고 할 때, v_o 는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다:

$$v_o = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

식(4)에서 t/q_t 와 t 는 선형 관계를 나타내며, 이로부터 q_e 와 k_2 를 구할 수 있다.

목질에 의한 흡착평형을 평가하기 위해 Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 사용하였다. Langmuir 모델은 균일한 표면에서 단층(monolayer) 흡착을 한다는 가정에서 다음 식과 같이 표현된다:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

여기서 q_e 는 평형상태에서의 흡착량(mg/g), 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:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

여기서 K_F 는 흡착력(sorption capacity)[(mg/g)(L/mg)^{1/n}]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 농도가 50 mg/L이고 pH가 3~6 범위에 있는 수용액을 대상으로 회분식 흡착 실험을 수행하였으며, 그림 1은 흡착실험으로부터 얻은 결과이다. Cu(II)는 pH 6 이상에서 수화반응에 의한 침전물 형성이 가능한 영역이기 때문에[2], 이러한 영향을 배제하기 위하여 pH 3~6 범위에서 실험을 수행하였다. Cu 농도가 50mg/L인 수용액에서 ATW와 BTW, 그리고 WTW에 의한 Cu 제거율은 각각 19~31 %, 96~99 %, 18~35 % 범위이었으며, 그림 1에 나타낸 바와 같이 ATW와 BTW, 그리고 WTW의 Cu 흡착량은 각각 0.65~1.08 mg/g, 3.05~3.30 mg/g, 0.63~1.17 mg/g 범위이었다. 주어진 pH 범위에서 NaOH를 이용하여 목질을 전처리한 BTW의 Cu 흡착 효율이 HNO₃로 전처리한 ATW나 증류수로 세척한 WTW의 흡착 효율보다 높은 것으로 나타났다.

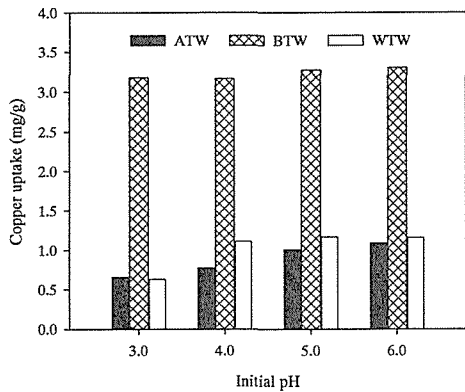


그림 1 Effect of the treatment of wood on Cu(II) removal at different pH conditions (initial Cu ion concentration = 50mg/L). ATW=acid-treated wood; BTW=base-treated wood; WTW=water-treated wood.

수용액의 pH는 중금속의 흡착에 중요한 역할을 한다. 주어진 실험조건에서 수용액의 pH가 높을수록 Cu 흡착량은 증가하는 경향을 나타냈으며, pH 5~6에서 상대적으로 높은 흡착량을 보였다. 이러한 결과는 목질과 Cu(II)과의 결합특성이 수용액의 pH에 따라 달라질 수 있음을 의미하며, 실험결과로 볼 때 pH 5~6에서 목질의 표면에 존재하는 작용기들이 Cu와의 흡착반응이 촉진되는 것으로 판단할 수 있다.

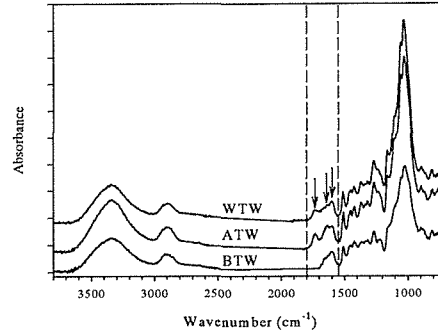


그림 2 FT-IR(fourier transform infrared) spectra of ATW (acid-treated wood), BTW (base-treated wood), and WTW (water-treated wood).

Bio-Rad(Cambridge, USA)의 FTS 3000 FT-IR(fourier transform infrared) spectrophotometer를 이용하여 ATW와 BTW, 그리고 WTW에서 나타나는 IR band의 특성을 비교하였다. 그림 2의 FT-IR 스펙트럼은 크게 4가지 영역으로 구분할 수 있다[11]: O-H stretching 영역(3200~3400 cm⁻¹), CH₂ 또는 CH₃의 C-H stretching 영역(2800~3000 cm⁻¹), carbonyl group stretching 영역(1550~1800 cm⁻¹), fingerprint 영역(1550 cm⁻¹ 이하). ATW와 BTW, 그리고 WTW의 FT-IR 스펙트럼간의 가장 두드러지는 차이는 1550 cm⁻¹과 1800 cm⁻¹의 범위에서 나타나는 absorption band이다. 그림 2에서 1737 cm⁻¹에 해당하는 absorption peak는 ester group의 C=O stretching이며, 1640 cm⁻¹은 carboxylic acid group의 C=O stretching인 것으로 판단된다[2][11][10]. 그리고 약 1600 cm⁻¹ 근처에서 나타나는 absorption peak는 aromatic ring의 C=C stretching(1597 cm⁻¹)과 carboxylate(COO⁻)의 asymmetric stretching(1601 cm⁻¹)에 해당한다[4][11][16]. 특히 ATW와 WTW에서 나타난 스펙트럼과 비교하여 BTW의 경우에는 1737 cm⁻¹과 1640 cm⁻¹에서 C=O의 absorption band가 나타나지 않고, 1601 cm⁻¹에서 carboxylate(COO⁻)의 asymmetric stretching이 나타나고 있다. 이와 같은 BTW의 FT-IR 스펙트럼은 목질에 존재하는 ester 화합물이나 carboxylic acid 화합물이 NaOH에 의해 다음의 화학반응식[식(8)과 식(9)]과 같이 sodium carboxylate salt로 전환된다는 것을 의미하며, 특히 생성된 carboxylate 음이온(COO⁻)이 Cu 이온과 결합하는 작용기가 될 것으로 판단된다. 그리고 ATW와 WTW에서는 COOH 작용기가 결합에 주로 기여할 것으로 추정되었다.





따라서 본 연구에서는 목질의 전처리 방법에 따라 Cu 흡착에 기여할 수 있는 carboxylic acid(COOH)와 carboxylate 음이온(COO⁻) 작용기가 생성되는지를 확인하고자 하였으며, 표1에는 처리하지 않은 생목질(raw wood)과 esterification 반응으로 처리한 목질, 그리고 가수분해 반응으로 처리한 각각의 목질에 흡착된 Cu의 양을 나타냈다. Esterification 반응으로 변화시킨 목질의 Cu 흡착량은 생목질의 흡착량(1.18 mg/g)에 비교하여 약 98%가 감소된 0.12 mg/g이었다. 이러한 Cu 흡착량의 감소는 생목질에 존재하는 carboxylic acid 화합물이 산성의 methanol에 의해 ester 화합물로 전환되었음을 의미하며, 특히 산성의 methanol로 처리한 목질이 esterification 반응 이후에 Cu(II)와 대부분 결합하지 않은 점으로 볼 때, COOH 작용기가 *Pinus densiflora* 생목질과 Cu의 결합에 관여하는 주요 ligand인 것으로 판단할 수 있다.

표1 Effects of esterification and hydrolysis on Cu(II) uptake by wood^a

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

^aThree grams of wood was added to 200 mL of 50 mg/L Cu(II) solution and shaken at pH 5.0 for 180 min at 20°C.

그리고 표1에 제시한 결과와 같이 생목질을 esterification 반응으로 처리한 다음 NaOH를 이용하여 가수분해시킨 목질의 Cu 흡착량(3.39 mg/g)은 esterification 반응으로 변화시킨 목질의 Cu 흡착량(0.12 mg/g)에 비교하여 3.27 mg/g이 증가하였는데, 이러한 결과로부터 esterification 반응으로 형성된 ester 화합물이 식(8)과 같이 NaOH에 의해 sodium carboxylate salt가 생성됨으로써 수용액에서 이온화된 COO⁻ 작용기에 Cu가 결합한 것으로 판단할 수 있다. 특히 표1에 나타난 NaOH를 이용하여 가수분해시킨 목질의 Cu 흡착량(3.39 mg/g)은 그림 1에 나타난 BTW의 Cu 흡착량(3.27 mg/g)과 매우 유사한 것으로 나타났다. 그러므로 생목질을 NaOH로 전처리한 목질인 BTW의 경우에서 일어나는 대부분의 Cu 흡착은 식(8)과 식(9)의 가수분해반응에 의해 생성되어지는 carboxylate 음이온(COO⁻)과의 결합에 의해 이루어진다고 판단

할 수 있다. 한편 sodium carboxylate salt는 carboxylic acid보다 물에 대한 용해도가 더 큰 특성을 갖고 있다. 이상의 결과로부터 본 연구에서 NaOH를 이용하여 목질을 전처리한 BTW의 Cu 흡착 효율이 HNO₃로 전처리한 ATW나 증류수로 세척한 WTW의 흡착 효율보다 높게 나타난 주된 원인에는 가수분해반응에 의해 ester 화합물로부터 새롭게 생성된 COO⁻ 작용기에서 비롯된 것으로 해석할 수 있다.

NaOH를 이용한 목질의 가수분해 효과와는 달리 HNO₃를 이용한 목질의 가수분해는 Cu 흡착에 효과적이지 않은 것으로 나타났다. 표1과 같이 생목질을 esterification 반응으로 처리한 다음 HNO₃를 이용하여 가수분해시킨 목질의 Cu 흡착량(0.28 mg/g)은 esterification 반응으로 변화시킨 목질의 Cu 흡착량(0.12 mg/g)과 비교하여 큰 차이를 나타내지 않았으며, 더욱이 그림 1에 제시한 ATW의 Cu 흡착량(1.00 mg/g)에도 미치지 못하는 결과를 나타냈다. 이러한 결과는 주어진 반응조건에서는 목질에 존재하는 ester 화합물이 HNO₃에 의해 Cu와 결합할 수 있는 작용기인 COOH로 가수분해가 잘 되지 않음을 반증하는 것이다. 그러므로 실험결과를 근거로 했을 때 HNO₃를 이용한 목질의 전처리는 Cu 결합에 기여할 수 있는 작용기(COOH)의 추가적인 생성에는 효과가 없는 것으로 판단된다.

3.2 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 흡착량(q_t)을 그림 3a에 나타내었다. 초기 Cu 농도가 49, 86, 153, 197 mg/L인 수용액에서의 BTW에 의한 Cu 제거율은 각각 99, 75, 55, 45 % 이었으며, 그림 3a와 같이 초기 Cu 농도가 49 mg/L에서 197 mg/L로 증가함에 따라 BTW의 Cu 흡착량은 3.22 mg/g에서 5.94 mg/g까지 증가하였다. 반응시간을 고려했을 때 주어진 실험조건에서 Cu의 흡착은 초기 10분 이내에서 빠르게 진행되었으며, 특히 10분 이내에서 BTW에 흡착된 Cu의 양은 평형상태에서의 흡착량의 약 90 % 이상을 차지하였다. 그리고 대부분 BTW에 의한 Cu의 흡착은 20분 정도 경과 후 흡착 평형에 도달하였다.

본 연구에서는 BTW에 의한 이온적인 Cu 흡착량과 동역학 속도상수를 알아보기 위하여 그림 3b와 같이 실험자료를 유사 2차 동역학 모델[식(4)]에 적용하였으며, 구한 동역학 상수들을 표2에 요약하였다. 분석결과에서 각 농도에 대한 동역학 실험자료와 유사 2차 모델식의 상관계수(R^2) 값이 0.999 이상으로서 BTW에 의한 Cu의 흡착은 유사 2차 동역학 모델에 잘 부합되는 것으로 나타났다.

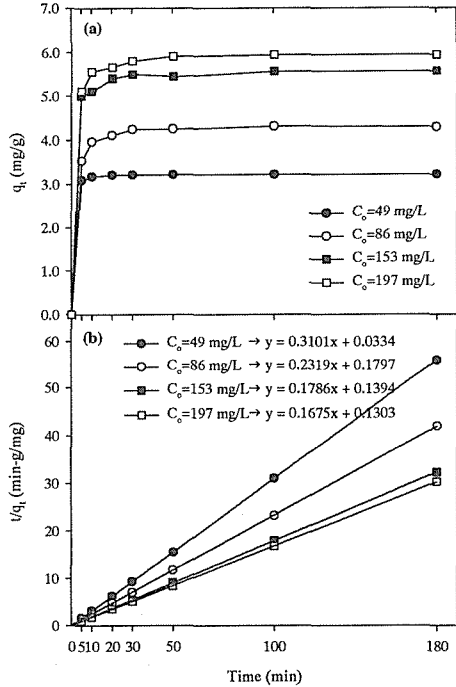


그림 3 (a) Cu(II) sorption capacity and (b) pseudo second-order adsorption kinetic for BTW (base-treated wood) at different initial concentrations. Solution pH was maintained at 5.0.

유사 2차 동역학 모델로부터 구한 q_e 값은 초기 Cu 농도가 49 mg/L에서 197 mg/L로 증가함에 따라 3.22 mg/g에서 5.97 mg/g로 증가하였는데, 모델로 구한 q_e 값들은 실험으로부터 구한 q_e 값들과 잘 일치하였다. 유사 2차 속도상수 k_2 값은 초기 Cu 농도가 높을수록 감소하였으며, Cu 농도 49 mg/L에 대한 k_2 값은 2.88 g/mg/min으로서 Cu 농도 86~197 mg/L 범위에서의 k_2 값보다 9.6~13.0 배 높았다. 초기 Cu 농도 49 mg/L에 대한 초기 흡착속도 v_0 는 29.94 mg/g/min으로서 86 mg/L 이상의 농도에서 나타낸 값(5.56~7.67 mg/g/min) 보다 상대적으로 높았는데, 이는 86 mg/L 이상의 농도에서 나타낸 k_2 값이 상대적으로 매우 작기 때문에 나타난 결과이다. 이와 같이 Cu 농도가 낮은 조건에서 동역학 상수 k_2 와 v_0 가 증가하는 것으로 볼 때 BTW는 50 mg/L 이하의 Cu 농도를 함유한 폐수의 처리에 효과적일 것으로 판단된다.

표2 Pseudo second-order kinetic constants for BTW (base-treated wood) at different initial Cu(II) concentrations

C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg/min)	v_0 (mg/g/min)	R^2
49	3.22	2.88	29.94	1.000
86	4.31	0.30	5.56	1.000
153	5.60	0.23	7.17	0.999
197	5.97	0.22	7.67	0.999

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. 그림 3a의 흡착실험결과를 식(6)의 Langmuir 모델식과 식(7)의 Freundlich 모델식에 적용하였으며, 그 결과를 표3에 나타내었다.

표3 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	$1/n$	R^2
BTW	6.11	0.21	0.993	3.37	0.11	0.937

^a q_{max} (mg/g); ^b b (L/mg); ^c K_F [(mg/g)(L/mg)^{1/n}]

Langmuir 등온식에 의한 BTW의 이론적 Cu의 최대 흡착량(q_{max})과 흡착 에너지 b 는 각각 6.11 mg/g와 0.21 L/mg이었다. Freundlich 상수인 K_F 와 $1/n$ 은 각각 3.37 (mg/g)(L/mg)^{1/n}과 0.11인 것으로 나타났다. K_F 와 n 값이 클수록 흡착제 단위 g에 대한 중금속 흡착량이 높아지는 것으로 알려져 있으며[2], n 값이 1에서 10 범위를 나타내면 좋은 흡착을 기대할 수 있다[9]. BTW의 Cu 흡착은 상관계수(R^2)가 0.937인 Freundlich 등온식 보다는 상관계수(R^2)가 0.993인 Langmuir 등온식으로 상대적으로 더 잘 표현되었다.

4. 결론

본 연구에서는 국내에서 생육하고 있는 소나무 종류인 *Pinus densiflora*로부터 얻은 목질을 NaOH, HNO₃, 그리고 증류수로 전처리하여 수용액으로부터 Cu(II)의 제거를 위한 흡착실험을 수행하였으며, 실험을 통하여 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) Cu(II) 농도가 50 mg/L이고 pH가 3~6 범

위에 있는 수용액을 대상으로 한 회분식 흡착실험에서 1N NaOH 용액을 이용하여 전처리한 목질의 Cu 흡착효율(96~99%)이 1N HNO₃ 용액으로 전처리한 목질(19~31%)과 증류수로 세척한 목질(18~35%)보다 높은 것으로 나타났다. Cu 흡착효율은 본 연구에서의 수용액의 초기 pH 범위 내에서 pH가 높을수록 증가하여 pH 5~6에서 최대 흡착량을 나타냈다.

2) 목질의 주요 Cu 이온 결합 작용기는 carboxylic acid(COOH)인 것으로 확인되었으며, 특히 NaOH를 이용하여 전처리한 목질에서 나타나는 상대적으로 높은 Cu 흡착효율은 목질에 존재한 ester 화합물과 carboxylic acid 화합물이 가수분해되어 sodium carboxylate salt가 생성되는 것에서 비롯되었다고 할 수 있다. 그러나 실험에서 적용한 HNO₃을 이용한 목질의 전처리는 Cu 결합에 기여할 수 있는 작용기(COOH)의 추가적인 생성에는 효과가 없는 것으로 나타났다.

3) NaOH를 이용하여 전처리한 목질의 Cu 흡착은 유사 2차 동역학 모델로 설명이 가능하였으며, 실제 흡착량과 이론 흡착량이 거의 일치하였다. Cu의 최대 흡착량은 5.97 mg/g이었으며, Cu 농도가 50 mg/L 이하인 폐수에 효과적인 것으로 판단되었다. 그리고 회분식 흡착실험으로부터 얻은 실험결과를 흡착평형 모델에 적용한 결과 흡착평형은 Freundlich 모델식보다는 Langmuir 모델식에 의해 잘 표현될 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] Al-Asheh, S. and Duvnjak, Z. "Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark", *J. Hazard. Mater.*, **56**(1), pp. 35-51, 1997.
- [2] Barker, B. and Owen, N.L. "Identifying soft woods and hard-woods by infrared spectroscopy", *J. Chem. Educ.*, **76**(12), pp. 1706-1709, 1999.
- [3] Benjamin, M.M. *Water Chemistry*. 1st Ed., McGraw-Hill Higher Education, Singapore, 2002.
- [4] Brown, P., Gill, S., and Allen, S.J. (2001) Determination of optimal peat type to potentially capture copper and cadmium from solution, *Water Environ. Res.*, **73**(3), pp. 351-362.
- [5] Gaballah, I. and Kilbertus, G. "Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solution and industrial effluents using modified barks", *J. Geochem. Explor.*, **62**, pp. 241-286, 1998.
- [6] Gaballah, I., Goy, D., Allain, E., Kilbertus, G., and Thauront, "Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks", *Metall. Mater. Trans. B*, **28B**(1), pp. 13-23.
- [7] Gloaguen, V. and Morvan, H. "Removal of heavy metal ions from aqueous solution by modified barks", *J. Environ. Sci. Heal.*, **A32**(4), 901-912, 1997.
- [8] Ho, Y.S. and McKay, G. "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat", *Water Res.*, **34**(3), pp. 735-742, 2000.
- [9] 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.
- [10] Marques, A.V., Pereira, H., Rodrigues, J., Meier, D., and Faix, O., Isolation and comparative characterization of a Björkman lignin from the saponified cork of Douglas-fir bark, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, *In press*, corrected proof, available online 18 April 2006.
- [11] Min, S.H., Han, J.S., Shin, E.W., and Park, J.K. "Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper bark", *Water Res.*, **38**(5), pp. 1289-1295, 2004.
- [12] Morita, M., Higuchi, M., and Sakata, I., "Binding of heavy metal ions by chemically modified woods", *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**(3), pp. 1013-1023, 1987.
- [13] Rowell, R. M., *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press, BocaRaton, FL, 2004.
- [14] Shin, E.W. and Rowell, R.M. "Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement", *Chemosphere*, **60**(8), pp. 1054-1061, 2005.
- [15] Shin, E.W., Karthikeyan, K.G., and Tshabalala, M.A. Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood, *Bioresource Technol.*, **98**(3), pp. 588-594, 2007.
- [16] Shin, E.W., Karthikeyan, K.G., and Tshabalala, M.A., Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood, *Bioresource Technol.*, *In press*, corrected proof, available online 30 March 2006.
- [17] Tiemann, K.J., Gardea-Torresdey, J.L.,

산업기술연구(강원대학교 산업기술연구소 논문집), 제27권 A호, 2007.

김 하 나, 박 세 근, 양 경 민, 김 영 관

Gamez, G., Dokken, K. and Sias, S. "Use of X-ray absorption spectroscopy and esterification to investigate Cr(III) and Ni (II) Ligands in alfalfa biomass", *Environ. Sci. Technol.*, 3(1), pp. 150-154, 1999.