



표면개질된 소나무 수피를 이용한 수용액의 구리이온 흡착

Adsorption of copper ions from aqueous solution using surface modified pine bark media

박세근¹·김영관^{2*}

Se-Keun Park¹·Yeong-Kwan Kim^{2*}

¹수생태복원(주), 경기도 의왕시 등척골1길 6, 16058

²강원대학교 환경공학과, 강원도 춘천시 강원대학길 1, 24341

¹Re-Eco., Co., Ltd., 6, Deungchikgol 1-gil, Uiwang-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea, 16058

²Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, 1, Gangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwon-do, Republic of Korea, 24341

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 131-140

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 009-016

ABSTRACT

This study used a packed column reactor and a horizontal flow mesh reactor to examine the removal of copper ions from aqueous solutions using pine bark, a natural adsorbent prepared from Korean red pine (*Pinus densiflora*). Both equilibrium and nonequilibrium adsorption experiments were conducted on copper ion concentrations of 10mg/L, and the removals of copper ions at equilibrium were close to 95%. Adsorption of copper ions could be well described by both the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. The bark was treated with nitric acid to enhance efficiency of copper removal, and sorption capacity was improved by about 48% at equilibrium; mechanisms such as ion exchange and chelation may have been involved in the sorption process. A pseudo second-order kinetic model described the kinetic behavior of the copper ion adsorption onto the bark. Regeneration with nitric acid resulted in extended use of spent bark in the packed column. The horizontal flow mesh reactor allowed approximately 80% removal efficiency, demonstrating its operational flexibility and the potential for its practical use as a bark filter reactor.

Key words: Adsorption, Copper ion, Filter, Adsorption isotherm, Pine bark

주제어: 흡착, 구리 이온, 여과, 흡착등온식, 소나무 수피

1. 서론

산업화와 도시화 과정에서 주변 환경으로 과도하게 배출되는 중금속 물질들은 인근 수계의 수질에 큰 위협을 주고 있다. 유기성 오염물질과 달리 중금속 물질의 대부분은 생물학적 처리가 용이하지 않기 때문에 중금속 이온들은 무해한 최종 성분으로 전환되지 않

는다. 중금속 오염물질은 도금업, 광산개발, 페인트 산업, 피혁산업 등 다양한 산업 현장에서 배출된다. 물속에 중금속 이온들이 존재할 경우 이온들이 생물체에 축적이 되어 다양한 질병을 일으키는 등 이들의 독성으로 인하여 수생태계에 문제점을 야기시킨다 (Yu, 2005). 예를 들어, 카드뮴은 심각한 신장 장애와 고혈압을 일으키며 철 이온의 경우 10~20 mg/kg의 섭취시 그 독성이 발현된다 (Friberg et al., 1974). 동물이나 식물을 비롯하여 미생물에게도 미량 영양물질인

Received 2 January 2019, revised 18 March 2019, accepted 25 March 2019.

*Corresponding author: Yeong-Kwan Kim (E-mail: yeong@kangwon.ac.kr)

아연은 일일 100~500 mg 섭취 시 독성을 나타낸다 (Barceloux, 1999). 개발도상 국가의 경우 중금속에 의한 문제점은 더욱 심각하게 나타나는데 문제해결에 필요한 폐수처리 비용은 수질오염에 대한 예방을 어렵게 하고 있다.

수용액으로부터 중금속 성분을 제거하는 기존의 방법에는 멤브레인 여과 (Molinari et al., 2004), 화학적 침전 (Manaham, 2000), 이온교환 (Gode and Pehlivan, 2006), 그리고 흡착 (Hu et al., 2003) 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 많은 처리비용으로 인하여 현장적용 시 배제되는 경우가 많았으며 (Babel and Kurniawan, 2003), 이러한 이유로 저비용의 흡착제에 대한 관심과 함께 흡착제 개발에 많은 연구가 진행되었다 (Choi and Yu, 2019; Ahmad and Danish, 2018; Dhir and Kumar, 2009; Garcia et al., 1988).

저비용의 흡착제 물질 중에서 목재의 성분인 리그닌과 폴리사카라이드 성분으로 구성된 리그노셀룰로스 물질에서 개발된 흡착제에 대한 초기 연구 (Laszlo and Dintzis, 1994)에 의하면 리그노셀룰로스 물질이 이온교환능을 가지고 있으며 폴리머성분과 구조적인 특성으로 인하여 흡착특성을 나타낸 것으로 알려지고 있으며 수용액으로 부터의 중금속 제거에 효과적인 것으로 나타났다 (Sciban et al., 2014). 목재를 비롯한 농업 부산물의 중금속 흡착능은 종류에 따라 큰 차이를 나타내지만 흡착효과 및 비용을 고려하여 중금속의 농도를 1 mg/L 이하까지 제거하기 위한 대안으로 오래 전부터 관심을 받아왔다 (Chong and Volesky, 1995). 흡착제로 사용될 수 있는 저비용의 농업부산물에는 히코리나무 수피 (Ding et al., 2016), 녹차와 커피 폐기물 (Orhan and Buyukgunor, 1993), 땅콩껍질 (Johnson et al., 2002), 소나무 수피 (Oh and Kim, 2006; Palma et al., 2003; Vazquez et al., 1994; Freer et al., 1989), 톱밥 (Ayyappan et al., 2005), 전나무 추출 섬유 (Min et al., 2004), 개질된 셀룰로스 물질 (Acemioglu and Alma, 2001), 바나나 껍질 (Ahmad and Danish, 2018) 등이 있다. Ding et al. (2016)의 연구결과에 따르면 히코리 나무를 이용하여 여러 종류의 중금속(납, 구리, 카드뮴, 아연, 니켈) 흡착 실험을 수행한 결과 이 중에서 구리와 납이 선택적으로 흡착이 잘 일어났으며 구리의 경우 최대 흡착능은 2.64 mg/g을 나타냈다. 특히 NaOH 용액으로 표면처리를 하였을 경우, 최대 흡착능은 17.9 mg/g 까지 개선되었다. 중금속 외에

농업부산물을 이용한 염료의 흡착에 대한 연구 결과에 의하면 메틸렌 블루 농도를 0.005 g/L이하 까지 효과적인 제거가 가능하였다 (Choi and Yu, 2019).

농업부산물의 흡착능을 증대시키기 위하여 화학적으로 흡착제의 표면 특성을 변화시킨 연구 (Ding et al., 2016; Chowdhury et al., 2013; Wartelle and Marshall, 2005; Min et al., 2004)에 의하면 표면의 화학적 개질을 통하여 흡착능을 개선시킬 수 있는 것으로 알려지고 있다. 예를 들어, 수용액으로부터 납(Pb)과 구리(Cu) 성분을 제거함에 있어 NaOH 용액으로 목재 표면을 개질 시킬 경우 흡착제 표면적의 증가와 함께 납과 구리 성분의 흡착이 증가하였다 (Ding et al., 2016).

리그노셀룰로스 물질에 의한 수용액의 중금속 흡착 기작에 대한 연구의 결과에 따르면 중금속은 빠르게 리그노셀룰로스 표면에 우선적으로 흡착이 되며 이어서 느린속도로 확산(diffusion)에 의해서 흡착된다 (Kokorevics et al., 1999). 그리고 2가의 금속이온(Me^{++})의 경우, 리그노셀룰로스 성분 중 하이드록실 그룹과 결합하면서 2개의 수소이온이 용액으로 방출된다 (Randall et al., 1974). 중금속 흡착에는 탄닌 성분도 관여하는데 (Verma et al., 1990), 탄수화물, 탄닌, 그리고 무기염류와 같은 수용성의 리그노셀룰로스 추출물질 중에서, 폴리페놀 화합물질인 탄닌 성분이 중금속 이온의 흡착에 중요한 역할을 하는 것으로 알려지고 있다. 이러한 성분들 외에 Gerente et al. (2000)에 따르면 농업부산물의 특성에 따라 이온교환에 의한 흡착도 중요한 기작으로 나타났다.

목재의 가공과정에서 약 9~15%의 경제성이 없는 수피 부산물이 발생한다. 수피의 화학적 조성은 목재에 따라 차이가 있는데 일반적으로 페놀성분의 함량이 높은 편이다 (Sjostrom, 1981). 폐기되는 수피의 높은 페놀 화합물 함량과, 비용이 저렴하고 용이하게 구할 수 있는 점을 고려할 때, 폐기되는 수피를 중금속 제거에 활용할 수 있다면 이상적인 중금속 제거 방안이 될 수 있을 것이다. 목재를 이용한 기존의 연구에서는 대부분 분말 또는 입상 형태로 흡착제를 개발하여 흡착 기작을 규명하거나 또는 등온흡착 실험을 통한 흡착능에 대한 평가가 이루어 졌으나 실질적으로 수처리 현장에서 적용된 사례는 찾아보기 어렵다. 이러한 이유 중의 하나는 집착제를 사용하지 않고 농업부산물을 이용하여 제조된 흡착제의 경우 강도(strength)가 약한 구조적인 문제점 때문이라고 할 수 있다.



본 연구의 목적은 이와 같은 문제점을 해결하고 현장에 적용될 수 있도록 목재 성분을 흡착기능이 있는 여재(filter) 형태로서 사용하는 새로운 처리 시스템을 개발하고자 하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 국내에는 목재로서의 경제성이 없으면서도 벌목 후 처분 또는 활용의 어려움으로 인하여 수종개량에 어려움을 겪고 있는 상황을 고려하여 다양한 목재 가운데 국내에 널리 분포되어 있으며 활용도가 높지 않은 소나무(*Pinus densiflora*) 수피를 가공하여 여재(filter)로 제작하고 중금속 성분 중에서 수용액의 구리성분을 제거할 수 있는 가능성을 평가하였다. 소나무를 비롯한 목재를 흡착제로 활용하기 위한 연구가 많이 수행되어 왔으나 연구결과가 현장에 반영된 사례는 찾아보기 어렵다. 본 연구에서는 실험실에서의 연구결과를 현장에 반영하기 위한 자료를 제공하기 위하여 제작된 흡착제를 충전컬럼(packed column) 그리고 수평형 반응조(horizontal flow mesh system)에 설치하여 여재로서의 가능성을 평가하고자 하였다. 특히, 본 논문에서는 충전컬럼에서의 실험과 병행하여 개발된 흡착제의 현장 활용성을 확대하기 위한 수평형 흐름 반응조 시스템의 적용가능성을 검토하였다. 그리고 회분식 흡착실험을 통하여 수피의 구리이온 흡착 특성을 비롯하여 알칼리 용액이 아닌 질산용액으로 수피를 처리하였을 경우의 흡착능 개선 효과를 분석하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험재료

실험에 사용한 소나무(*Pinus densiflora*)는 건조중량 기준으로 68% carbohydrate, 12.4% crude lipid, 9.2% crude protein, 8.1% moisture, 그리고 기타 성분이 2.1%를 차지하고 있다 (Oh and Kim, 2006). 실험실에서 건조된 소나무 수피는 Wiley mill을 이용하여 분쇄하였으며 0.25-mm 체를 통과하고 0.15-mm 체에 걸러진 입자들을 실험에 사용하였다. 실험은 소나무(*Pinus densiflora*) 수피를 이용하여 수용액으로부터의 납을 제거하기 위한 연구(Oh and Kim, 2006)에서의 절차에 따라 진행하였다. 수피의 화학적 처리를 위하여 수피 시료 500 g 을 1시간 동안 3% 질산 1,000 mL에 넣은 후 증류수로 pH 5 까지 세척한 후 50°C 에서 24시간 동안 건조시킨 다음에 실험에 사용하였다 (이 시료는

본 논문에서 “acid-treated pine bark” 또는 “APB”로 표시). 화학적으로 처리되지 않은 소나무 수피(본 논문에서 “untreated pine bark” 또는 “UPB”로 표시)의 표면적은 질소가스를 이용하여 BET 측정장비로 분석하였으며 (model, ASAP 2405, USA), Oh and Kim (2006)에서의 결과와 유사하게 1.40 m²/g 으로 나타났다. 저분자의 수피 tannin 성분은 색도를 띄고 있으므로 (Randall et al., 1978), 실험과정에서 색도의 용출은 흡착제로 활용함에 있어 단점이 될 수 있으나 질산으로 처리한 본 연구에서는 용출액은 옅은 노란색을 나타내었다.

2.2 등온흡착실험

구리 수용액은 황산구리(CuSO₄)를 증류수에 용해시켜 10 mg/L 농도로 제조하였으며 수용액의 pH는 별도로 조절되지 아니하였다. 등온흡착실험은 1, 2, 3, 그리고 5 g UPB와 APB를 각각 200 mL 구리용액이 담겨있는 4개의 500-mL 플라스크에 넣고 수행하였다 (Oh and Kim, 2006). 흡착제 첨가량을 g/L 단위로 표시하면 각각 5, 10, 15, 25 g/L 와 같다. 흡착실험은 150 rpm, 20°C 에서 180분 동안 진행되었으며 진행되는 동안 수회 물 시료를 채취하였고 예비실험에서 구한 최적 흡착조건을 동력학적 실험에 적용하였다. 구리이온의 흡착은 다음과 같이 퍼센트로 표시된다.

$$\% \text{ 흡착} = (C_0 - C_e) \times 100/C_0 \quad (1)$$

평형상태, Q_e에서 흡착된 중금속의 양은 다음 식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/W \quad (2)$$

위 식에서 Q_e는 흡착제 양에 따른 구리 제거량이고, C_e는 평형상태에서의 구리이온의 농도, 그리고 C₀는 초기 구리이온의 농도, V는 시료의 부피, 그리고 W는 흡착제의 첨가량이다. 채취된 물시료는 분석에 앞서 1.45 μm GF/C 여과지로 여과하였으며 구리이온의 농도는 원자흡광분광기(Varian Spectr AA-20, USA)를 이용하여 측정하였다.

흡착실험 결과를 분석하기 위하여 Freundlich 등온 흡착식과 Langmuir 등온 흡착식을 적용하였으며 Freundlich 흡착식은 다음과 같다 (Faust and Aly, 1998).

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 131-140

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 009-016

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

위 식(3)에서 C_e 는 평형 농도 (mg/L), q_e 는 흡착제 첨가량 당 흡착량 (mg/g), 그리고 k 와 $1/n$ 은 Freundlich 상수로서 각각 흡착능과 흡착강도(adsorption intensity)와 관계가 있다.

Langmuir 식은 다음과 같이 표현된다 (Faust and Aly, 1998).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

위 식(4) 에서 q_e 는 평형상태에서의 흡착량 (mg/g), 그리고 Q^0 와 b 는 각각 최대흡착능과 흡착에너지와 관계된 상수 들이다.

흡착실험 결과를 유사 2차 모델(pseudo second-order kinetic model) 에 적용시켜 동력학 상수를 구하였으며 적용한 동력학적 모델은 다음 식과 같다 (Ho and McKay, 2000).

$$dq_t / dt = k (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

식 (5)에서 q_t 와 q_e 는 각각 시간 t와 평형상태에서의 흡착제 첨가량 대비 흡착된 용매의 양(mg/g) 을 나타내며, k 는 평형 속도상수(the equilibrium rate constant, g/mg·min)를 나타낸다. 이 식을 적분하면 다음과 같은 선형식을 얻을 수 있다 (Ho and Mckay, 2000).

$$t/q_t = 1/kq_e^2 + (1/q_e)t \quad (6)$$

그리고 초기 흡착속도, h (mg/g·min)는 선형식으로부터 구할 수 있으며 다음과 같다.

$$h = kq_e^2 \quad (7)$$

2.3 충전 컬럼 실험 (Packed column study)

충전컬럼은 연속흐름 형태이며 컬럼의 크기는 내경 5 cm, 높이 50 cm 로서 유효 부피는 840 mL 이었다. Fig. 1a와 같이 컬럼에 8.4 g 의 수피시료를 채웠으며 이 첨가량은 컬럼의 유효 부피를 고려할 때 10 g/L로 표시될 수 있다. 흡착을 위하여 10 mg/L의 구리 수용액을 정량펌프를 이용하여 컬럼 상부로 9.3 mL/min 속도로 펌핑하였으며 이때의 공상접촉시간(empty bed

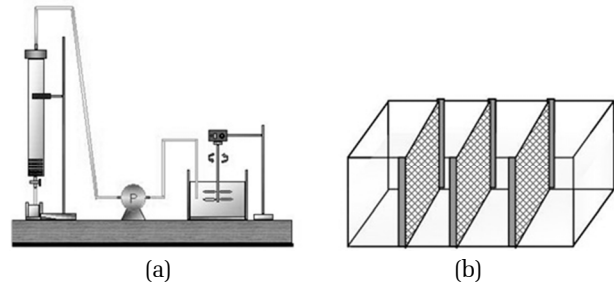


Fig. 1. Schematic diagrams of (a) the packed column and (b) the horizontal flow mesh reactor.

contact time, EBCT)은 90분이었다. 컬럼실험은 48시간 동안 지속되었으며 20 mL의 유출수 시료를 90분 간격으로 채취하였다. 흡착실험 완료 후 3% 질산용액을 컬럼에 통과시키면서 유출수의 구리농도가 일정할 때까지 탈착(desorption) 실험을 하였다. 탈착실험 후 흡착실험을 2회 추가로 수행하여 재생(regeneration)에 의한 수피흡착능의 감소여부를 확인하였다.

2.4 수평흐름 반응조 실험 (Horizontal flow mesh reactor study)

연속흐름식 반응조로서 아크릴 재질로 제작한 장방형 수평흐름 반응조를 이용하였다. 장방형 반응조는 폭이 10 cm, 길이 60 cm, 높이 10 cm 이었으며 유효 부피는 4 L 이었다. 반응조의 길이를 1 cm 두께의 칸막이를 이용하여 3개의 구간으로 나뉘었으며 각 구간의 길이는 15 cm 이었다. Fig. 1b와 같이 칸막이에는 APB 수피를 삽입할 수 있는 미세 철제 그물망이 설치되어 있다. 수피 시료 40 g을 3개의 칸막이에 균등하게 나눔으로써 컬럼연구에서와 같이 반응조 유효 부피당 수피의 양 10 g/L를 유지하게 하였으며 미세그물망의 높이는 10 cm, 폭은 10 cm 이었다. 구리수용액의 부하량은 2 L/hr로 조절되었으며, 이 값은 수용액이 유입되는 첫 번째 구간에서 약 480 mg/day 의 구리이온의 질량부하에 해당된다. 48시간의 운전기간 동안 총 96 L의 구리용액이 반응조에 유입되었으며, 각 구간에서 매 2시간 마다 시료를 채취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착제 양과 산처리에 의한 효과

흡착제 양의 효과를 확인하기 위하여 일정한 조건에



서 화학적 처리가 되지 않은 흡착제(UPB) 첨가량을 1.0 g 부터 5.0 g 까지 변화시키면서 실험한 결과는 Fig. 2와 같다. 모든 조건에서 120분 이후에 제거율의 증가폭이 크지 않았으며 이 결과를 보면 180분의 접촉시간에 평형상태에 도달한 것으로 판단되었다. 흡착제의 양이 많을수록 구리이온의 제거율도 증가하였으나 이 제거율이 사용된 흡착제의 양과 비례하지는 않았다. Fig. 3은 180분의 접촉시간에서 산 처리된 흡착제의 구리 제거 효율을 보여주고 있는데 제거효율은 산 처리된 흡착제의 양의 증가에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 산 처리된 흡착제의 경우, 흡착 180분 경과 후의 흡착율을 볼 때, 첨가량이 3 또는 5 g에 비하여 2 g일 때 상대적으로 크게 나타났다. 그러나 흡착제 단위 중량당 구리이온 제거량을 계산하면 1, 2, 3, 5 g 첨가 시 각각 8.5, 4.7, 3.2, 1.9 mg/g 으로 1 g 첨가 시에 단위중량당 흡착량은 가장 우수하였는데, 이러한 경향은 기존 문헌 (Osman et al., 2010)의 결과와 유사하였다.

Gerente et al. (2000)에 따르면 농업부산물의 특성에 따라 이온교환에 의한 흡착도 중요한 기작으로 나타났으며 카드름 흡착의 경우, NaOH 용액으로 수피를 전처리했을 때 카르복실 이온이 흡착능개선에 주요 역할을 하였다 (Min et al., 2004). 한편, 질산으로 처리하였을 경우 질산으로 부터의 양자(proton)가 시스템의 전하 균형을 유지시켜 줌으로써 oxalate이온 ($C_2O_4^{2-}$)을 안정적으로 존재하게 하여, 구리이온과 한 자리 리간드(monodentate) 또는 두자리 리간드(bidentate ligand) 사이에 킬레이트화 반응이 촉진될

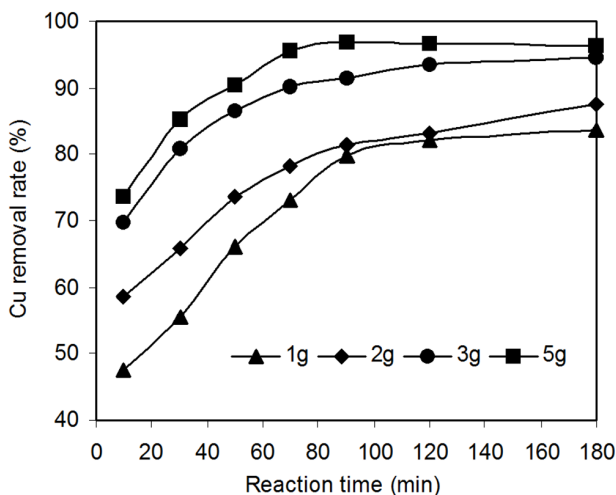


Fig. 2. Percent sorption of copper ions by untreated pine bark(UPB dose = 1, 2, 3, 5 g in 200 ml).

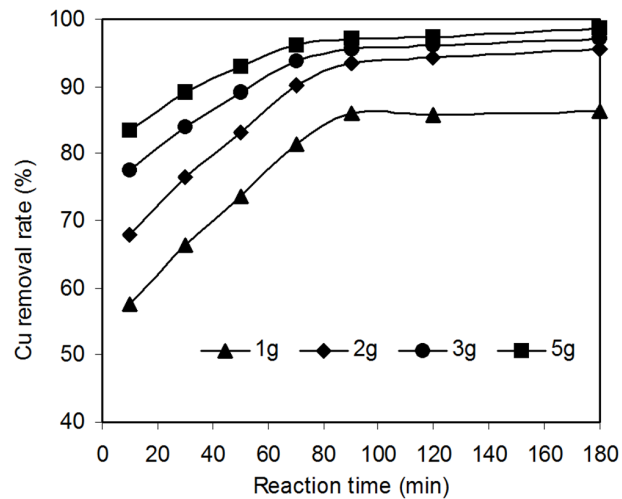


Fig. 3. Percent sorption of copper ions by acid-treated pine bark (APB dose = 1, 2, 3, 5 g in 200 ml).

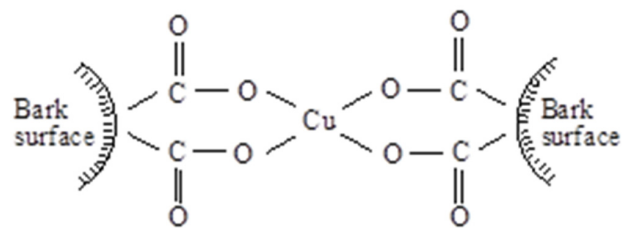


Fig. 4. Proposed reaction pathway for copper ion removal by acid treated pine bark (APB).

수 있다. 수피 표면의 칼슘과 산소의 결합이 깨지면서 카르복실기가 형성되고 흡착반응의 중간 단계로서 역할을 하게 된다 (Tshabalala, 2006). 이러한 기존의 연구결과에 따르면, 본 연구에서 질산으로 전처리한 결과를 보여주는 Fig. 4에서와 같이 질산으로 처리하였을 경우, 수피 분말에 구리 이온이 이온교환 또는 킬레이트화(chelation)에 의해서 흡착능이 개선되었을 것으로 추정된다. 그러나 구체적인 제거 기작에 대한 규명은 본 연구의 범위 밖에 있어 향후 수행되어야 할 과제로 남아있다.

3.2 구리 흡착 동역학 (Kinetics of Cu adsorption)

평형상태에서의 UPB와 APB의 흡착능(180분 접촉시간 후 측정된 값)을 실험결과로부터 구하였으며 Table 1에 제시되어 있다. APB의 흡착능이 UPB의 흡착능에 비하여 우수하였으며 UPB와 APB 모두 첨가된 흡착제의 단위중량 당 흡착능은 감소함을 보여주었다.

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 131-140

pp. 009-016

pp. 009-016

pp. 009-016

Table 1. Results of the adsorption kinetics experiments for UPB and APB

Type of bark powder	Amount of bark powder (g)	q_e (mg/g)		k (g/mg·min)	h (mg/g·min)
		Experimental ^a	Calculated ^b		
UPB	1	1.675	1.812	0.037	0.122
	2	0.877	0.916	0.103	0.087
	3	0.632	0.647	0.292	0.122
	5	0.386	0.402	0.566	0.091
APB	1	1.732	1.824	0.064	0.213
	2	0.963	0.999	0.135	0.135
	3	0.651	0.666	0.317	0.140
	5	0.413	0.406	0.695	0.114

^a Experimental values determined at equilibrium.

^b Calculated from the second-order kinetic model.

Fig. 5와 Fig. 6은 UPB와 APB에 대한 식 (6)을 각각 나타낸 그림인데 UPB와 APB 모두 t/q_t 와 Time 사이의 직선으로 나타난 부분은 실험결과가 동력학적 모델에 잘 부합하고 있음을 보여주고 있다. 이 동력학적 모델에서 구한 상관계수 R^2 는 UPB와 APB 모두 1에 유사하게 나타났다. 동력학적 상수들은 수피의 양을 변화시키면서 구하였으며 그 결과는 Table 1과 같이 APB가 UPB에 비하여 좀 더 빠른 초기 흡착율 (h)을 나타냈으며 수피의 양에 따라 0.114에서 0.213(mg/g·min)까지 증가하였다.

초기흡착율의 증가와 달리 본 실험에서는 q_e 값의 경우 APB와 UPB 모두 첨가량이 증가될 때 흡착율은 증가하였으나 흡착제 주입량 대비 최대 흡착량은

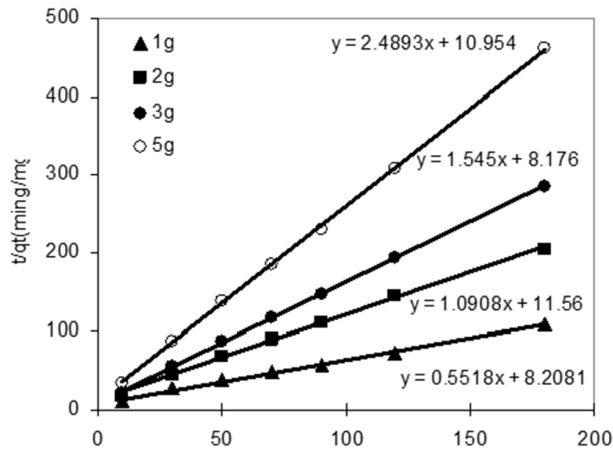


Fig. 5. Second-order reaction kinetics for adsorption of copper ions onto untreated pine bark (UPB dose = 1, 2, 3, 5 g in 200 ml).

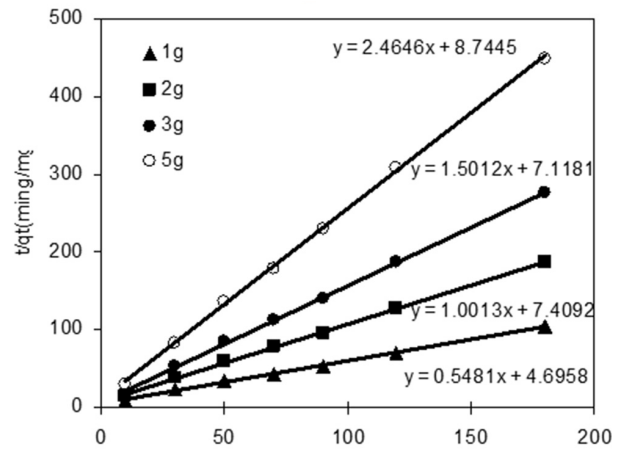


Fig. 6. Second-order reaction kinetics for adsorption of copper ions onto acid-treated pine bark (APB dose = 1, 2, 3, 5 g in 200 ml).

반대현상을 나타냈으며 이러한 경향은 문헌 (Osman et al., 2010)에서와 같았으며 동력학적 모델에서 구한 q_e 값들은 실험에서 구한 q_e 값들과 유사하였다.

3.3 흡착 등온식(Adsorption Isotherms)

전처리과정을 거치지 않은 수피와 산성분으로 처리된 수피의 흡착 거동은 Freundlich 등온식과 Langmuir 등온식으로 잘 설명될 수 있었다. Table 2에 Langmuir 상수 Q^o 와 b , 그리고 Freundlich 상수 k 와 $1/n$ 값들이 제시되어 있으며 UPB와 APB 모두 n 값이 1.0 이상으로 흡착 조건이 양호하였음을 나타내고 있다. 본 연구에서와 같이 리그노셀룰로스 물질인 포플라 나무 톱밥을 이용하여 수용액으로부터 구리이온의 흡착에 대한

**Table 2.** Results of the Langmuir and Freundlich isotherm experiments

Parameter	Langmuir isotherm						Freundlich isotherm					
	Qo(mg/g)		b(L/mg)		R ²		k		1/n		R ²	
	UPB	APB	UPB	APB	UPB	APB	UPB	APB	UPB	APB	UPB	APB
Value	4.30	6.35	0.24	0.28	0.95	0.91	0.94	1.46	0.84	0.59	0.97	0.99

* k, n = experimental constants.

기존 연구 (Sciban et al., 2014)에 따르면 흡착제를 2.5, 5, 10, 그리고 15 g/L 첨가하여 수용액의 구리 이온 농도가 10~250 mg/L 의 넓은 범위에서 수행한 등온흡착 실험결과, Q^o (mg/g) 값은 2.22~2.86으로 흡착제 첨가량에 따라 감소를 보인 반면 b (L/mg) 값은 0.105~0.223 범위의 값을 나타냈는데 이러한 기존 결과에 비하여 본 논문에서의 Q^o 값은 UPB와 APB 각각 4.30과 6.35 mg/g 의 높은 흡착능을 나타냈으며 b 값 역시 각각 0.24와 0.28 값으로 높은 값을 나타냈다. 한편, Freundlich 등온흡착식에서의 실험상수인 k와 n 값들을 비교해 보면 0.853~1.146 와 0.183~0.204 범위를 나타낸 반면 본 연구결과에서는 k 값은 UPB와 APB 각각 0.94와 1.46 으로 약간 높은 값을 나타냈으며 n 값은 1.0 이상으로 포플러 나무 톱밥에 비하여 흡착능이 우수한 것으로 나타났다. 한국산 소나무와 다른 종류인 소나무 수피(*Pinus sylverstris* bark)를 흡착제로 사용하여 크롬 제거에 대한 연구결과에 따르면 Q^o 값이 8.69 로 매우 높게 나타난 경우도 있다 (Alves et al., 1993).

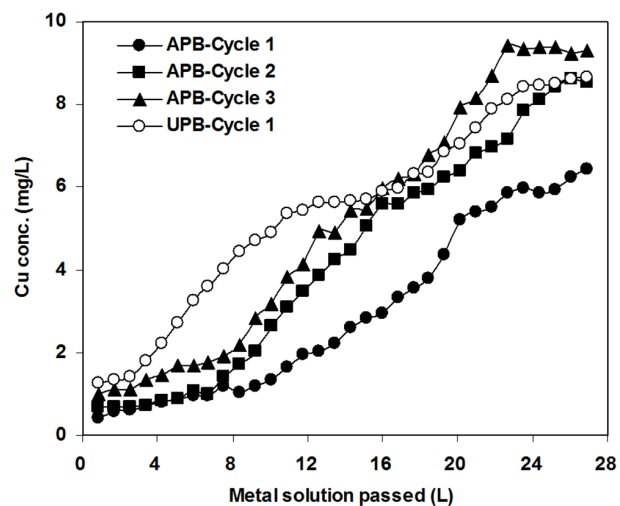
Hall et al. (1996)은 Langmuir 흡착식의 기본적인 요소를 다음 식 (9)와 같이 평형인자(equilibrium parameter, R_L)를 이용하여 표현하였다.

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

식(9) 에서 R_L 값은 UPB와 APB 각각 0.26와 0.04로 나타났으며, 이 R_L 값은 흡착조건이 UPB와 APB 모두 양호하였음을 보여주고 있는데, APB가 UPB에 비하여 다소 양호하였던 것으로 나타났다.

3.4 충전컬럼 실험과 흡착제 재생 (Packed column study and regeneration)

실험에 사용된 흡착제의 재생을 위하여 흡착제 중에서 APB를 대상으로 흡착/탈착을 3회 반복시키면서 재생에 따른 흡착효율을 평가하였다. Fig. 7은 UPB와

**Fig. 7.** Effects of bark powder regeneration on copper sorption.

APB를 이용한 컬럼실험 결과를 보여주고 있다. UPB와 APB의 첫번째 사이클의 breakthrough curve를 보면 산성분으로 처리한 경우의 효과를 알 수 있는데 UPB와 APB 각각 컬럼 유출수의 구리이온의 농도가 2 mg/L 까지 증가하는 동안 3.7 L와 12.5 L의 구리용액을 처리하였다.

각 사이클은 재생하기 전 2일 동안 지속되었는데 Fig. 7 에서와 같이 사이클이 증가하면서 흡착효과는 감소하였다. APB의 경우, 컬럼 유출수에서의 구리이온의 농도가 2 mg/L 될 때까지 컬럼을 통과한 구리용액은 두 번째 사이클의 경우 9.0 L, 세 번째의 경우에는 8.0 L로 약간 감소하였다. 이러한 결과는 흡착제의 재생 효율성에 대한 긍정적인 결과라고 볼 수 있지만 재생 흡착제에 대한 설계인자 등 추가적인 연구가 필요하다. 1, 2회에 걸친 흡착/탈착 실험에서 탈착된 구리이온의 양은 2회 평균 흡착된 구리이온의 81%에 달하였다.

3.5 수평흐름 반응조 (Horizontal flow mesh reactor)

Fig. 8은 수평흐름 반응조에서 각 그물망을 통과한

후의 구리이온의 농도를 보여주고 있는데 각 그물망 별 mesh 1, mesh 2, 그리고 mesh 3으로 표시되어 있으며 mesh 1은 유입구에서 가장 가까운 부분에서의 여과된 유출수의 농도이다. 초기 구리이온의 농도는 10 mg/L 이었으며 첫 번째 그물망을 통과하면서 45% 제거되었고 계속해서 구리이온의 농도는 감소하였다. 실험기간 동안 각 그물망을 통과한 후의 평균 구리이온의 농도는 각각 6.15, 4.32 그리고 2.61 mg/L 이었다. Fig. 8에서 mesh 2 및 mesh 3에서는 운전시간이 18 시간에 도달할 때 까지 구리 농도가 대체로 증가하다가 다시 감소하였는데 이러한 이유는 18시간 정도 운전 후에 그물망의 막힘현상(clogging)이 발생하여 물의 흐름이 방해를 받은 원인으로 생각된다. 실험이 종료 될 즈음에 mesh 1의 농도가 증가하였는데, 실험기간에 걸쳐 세 번째 그물망을 통과한 후의 구리이온의 농도는 실험초기의 2.0 mg/L에서부터 실험 18일 경과 후 가장 높은 3.0 mg/L를 나타냈는데 구리이온 제거효율로 나타내면 최소 70%에서 최대 80%를 나타냈다. 이러한 처리효율은 이 시스템의 운전의 용이성과 저비용을 고려할 때, 현장에서 1차 처리의 개념으로서 적절한 반응조로 사용될 수 있는 가능성을 보여주었다. 그러나 수평흐름반응조의 처리효율을 추가적으로 증가시키기 위해서는 처리유량, 필요한 그물망의 개수, 그물망의 교체 시점과 같은 운전인자를 얻기 위하여 확대된 규모의 실험이 필요할 것이다.

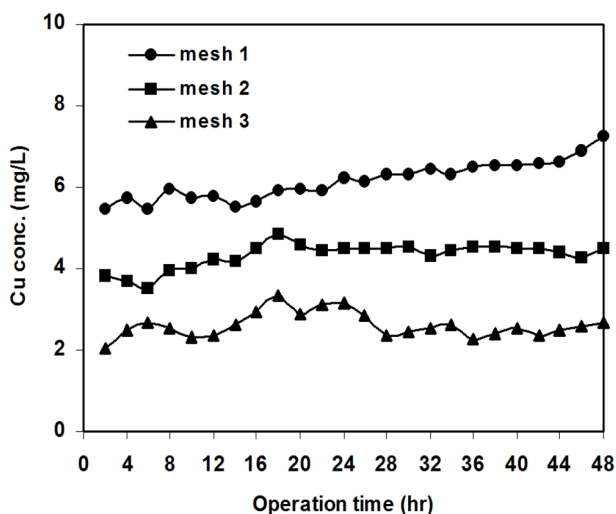


Fig. 8. Stepwise drop in copper ion concentration as the solution passed through each mesh. The initial copper concentration was 10 mg/L.

4. 결 론

본 연구에서는 국내에 널리 분포되어 있는 소나무 (*Pinus densiflora*) 수피의 구리 이온 흡착제로서의 잠재적 활용 가능성에 대해서 실험을 수행하였다. 회분식 동역학적 실험결과, 구리이온의 제거는 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온 흡착식으로 잘 설명되었다. 수피의 산 처리 결과 초기 흡착속도가 75% 까지 증가하였으나 평형상태에서 최대 흡착량은 초기 흡착속도 만큼 큰 차이를 보이지 않았다. 구리이온의 흡착 거동은 유사 2차 동역학적 모델(pseudo second-order kinetic model)로 잘 설명될 수 있었으며, 이 모델식으로 부터 구한 동역학적 상수들은 실험으로부터 구한 값들과 유사하였다. 충전컬럼에서 사용된 수피 흡착제는 재생회수가 증가되면서 흡착능이 감소하지만 질산으로 재생 시 활용횟수를 늘릴 수 있을 것이다. 수평흐름 반응조의 경우, 구리이온의 제거율은 거의 80%에 달하였으며 이 시스템을 현장에서 사용하고자 할 경우에는 처리효율을 개선할 필요가 있을 것이며 이를 위해서는 처리유량, 필요한 그물망의 개수, 그물망의 교체 시점과 같은 운전인자를 얻기 위하여 확대된 규모의 실험이 필요할 것이다.

사 사

본 연구는 2015년도 강원대학교 대학회계 학술연구 조성비로 연구하였습니다(관리번호-520150084).

References

- Acemioğlu, B. and Alma, M.H. (2001). Equilibrium studies on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution onto cellulose, *J. Colloid Interface Sci.*, 243, 81-84.
- Ahmad, T. and Danish, M. (2018). Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review, *J. Environ. Manage.*, 206, 330-348.
- Alves, M.M., Gonzales Beca C.G., Guedes de Carvalho, R., Castanheira, J.M., Sol Pereira M.C. and Vasconcelos, L.A.T. (1993). Chromium removal in tannery wastewaters "polishing" by *Pinus sylvestris* bark, *Water Res.*, 27(8), 1333-1338.
- Ayyappan, R., Carmalin Sophia, A., Swaminathan, K. and Sandhya, S. (2005). Removal of Pb(II) from aqueous



- solution using carbon derived from agricultural wastes, *Process Biochem.*, 40, 1293-1299.
- Babel, S. and Kurniawan, T.A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater.*, B97, 219-243.
- Barceloux, D.G. (1999). Zinc, *J. Toxicol. clin. toxicol.*, 37, 279-292.
- Choi, H.J. and Yu, S.W. (2019). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by agricultural bioadsorbent corncob, *Environ. Eng. Res.*, 24(1), 99-106.
- Chong, K.H. and Volesky, B. (1995). Description of two metal biosorption equilibria by Langmuir-type models, *Biotechnol. Bioeng.* 47, 451-460.
- Chowdhury, Z.Z., Hamid, S.B.A., Das, R., HAsan, R., Zain, S.M., Khalid, K. and Uddin, N. (2013). Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution, *Bioresour.*, 8(4), 6523-6555.
- Dhir, B. and Kumar, R. (2010). Adsorption of heavy metals by *Salvinia* biomass and agricultural residues, *Int. J. Environ. Res.*, 4(3), 427-432.
- Ding, Z., Hu, X., Wan, Y., Wang, S. and Gao, B. (2016). Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: BAtch and column tests, *J. Ind. and Eng. Chem.*, 33, 239-245.
- Faust, S.D. and Aly, O.M. (1998). *Chemistry of water treatment*, 2nd ed., Lewis Publishers, Boca Raton.
- Freer, J., Baeza, J., Maturana, H. and Palma, G. (1989). Removal and recovery of uranium by modified *Pinus radiata* bark, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 46, 41-48.
- Friberg, L.M., Piscoar, G.F. and Nordberg, T. (1974). *Cadmium in the Environmental*, 2nd ed., CRC Press, Cleveland, OH.
- Garcia, M.A.F., Utrilla, J.R., Gordillo, J.R. and Toledo, I.B. (1988). Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products, *Carbon*, 26(3), 363-373.
- Gerente, C., Mesnil, P.C., Andres, Y., Rhibault, J. and Cloirec, P.L. (2000). Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides, Sorption mechanism approach, *React. Funct. Polym.*, 46, 135-144.
- Gode, F. and Pehlivan, E. (2006). Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewitit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature, *J. Hazard. Mater.*, 136(2), 330-337.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T. (1996). Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5, 212-218.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Res.*, 34, 735-742.
- Hu, Z., Leu, L., Li, Y. and Ni, Y. (2003). Chromium adsorption on high performance activated carbons from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 31, 13-18.
- Johnson, P.D., Watson, M.A., Brown, J. and Jefcoat, I.A. (2002). Peanut hull pellets as a single sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater, *Water Manag.*, 22, 471-480.
- Kokorevics, A., Gravitis, J., Chirkova, E., Bikovens, O. and Druz, N. (1999). Sorption of chromium(III) and copper(II) ions on biodamaged wood and lignin, *Cellulose Chem. Technol.*, 33, 261-267.
- Laszlo, J.A. and Dintzis, F.R. (1994). Crop residues as ion-exchange materials: Treatment of soybean hull and sugabeet fiber with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability, *J. Appl. Poly. Sci.*, 52, 531-538.
- Manaham, S.E. (2000). *Environmental chemistry*, 7th ed., CRC Press, Boca Raton, FL.
- Min, S.H., Han, J.S., Shin, E.W. and Park, J.K. (2004). Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber, *Water Res.*, 38, 1289-1295.
- Molinari, R., Argurio, P. and Poerio, T. (2004). Comparison of polyethylenimine, polyacrylic acid and polydimethylamine-epichlorohydrin-ethylenediamine in Cu removal from wastewaters by polymer-assisted ultrafiltration, *Desalination*, 162, 217-228.
- Oh, M.Y. and Kim, Y.K. (2006). Adsorption of lead ions from aqueous solutions using milled pine bark, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 20(3), 389-395.
- Orhan, Y. and Buyukgunor, H. (1993). The removal of heavy metals by using agricultural wastes, *Water Sci. Technol.*, 28, 247-255.
- Osman, H.E., Badwy, R.K. and Ahmad, H.F. (2010). Usage of some agricultural by-products in the removal of some heavy metals from industrial wastewater, *J. Phytol.*, 2, 51-62.
- Palma, G., Freer, J. and Baeza, J. (2003). Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions, *Water Res.*, 37, 4974-4980.
- Randall, J.M., Garret, V., Bermann, R.L. and Waiss, Jr., A.C. (1974). Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions, *For. Prod. J.*, 24, 80-84.
- Randall, J.M., Hautala, E. and McDonald, G. (1978). Binding

- of heavy metal ions by formaldehyde polymerized peanut skins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 379-387.
- Sciban, M., Kukic, D, Klasnja, M., Beszedes, S. and Prodanonovic, J. (2014). Adsorption capacities of different lignocellulosic materials for copper ions, *Acta Tehnica Corviniensis*, 83-86.
- Sjostrom, E. (1981). *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, Academic Press, New York.
- Tshabalala, M.A. (2006). Personal communications.
- Vasquez, G., Antorrena, G., Gonzalez, J. and Doval, M.D. (1994). Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus pinaster* bark, *Bioresour. Technol.*, 48, 251-255.
- Verma, K.V.R., Swaminathan, T. and Subrahmanyam, P.V.R. (1990). Heavy metal removal with lignin, *J. Environ. Sci. Health*, A25, 242-265.
- Wartelle, L. and Marshall, W.E. (2005). Chromate ion adsorption by agricultural by-products modified with dimethyloldihydroxyethylene urea and choline chloride, *Water Res.*, 39, 2869-2876.
- Yu, M.H. (2005). *Biological and health effects of pollutants*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL.