

주정오니를 활용한 수중의 카드뮴(Cd) 흡착 특성

김민수^{1*} · 함광준¹ · 옥용식² · 강선홍³

강원도자연환경연구공원¹, 강원대학교 바이오자원환경학과², 광운대학교 환경공학과³
(2010년 4월 12일 접수, 2010년 6월 8일 수리)

Adsorption Characteristics of Cadmium ions from Aqueous Solution using by-product of Brewing

Min-Su Kim^{1*}, Kwang-Joon Ham¹, Yong Sik Ok² and Seon-Hong Gang³(¹Gangwon Nature Environment Research Park, Hongcheon 250-884, ²Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701 and ³Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701)

Biosorption is considered to be an alternative method to replace the present adsorbent systems for the treatment of metal contaminated wastewater. In this study, by-product which was abandoned from brewing factory was used to remove metal component in aqueous solution. The experimental results showed that the range of the removal efficiency is 60~91% and adsorption equilibrium was reached in about 3 hr. FT-IR and stereo microscope has been used to observe the surface conditions and changes in functional groups by calcination. At the end of elution, the amount of nitrogen and phosphorus in water was increased 11 and 7 times compare raw sample to calcinated samples. The Langmuir isotherm adequately described the adsorption of waste materials and the maximum adsorption capacity was 28.17 mg/g for Cd. The overall results suggested that waste material might can be used for biosorption of Cd.

Key Words: Adsorption, Biosorbent, Calcination, Heavy metal ions, Hope

서 론

산업의 발달로 인하여 지속적으로 증가하는 산업폐수에 함유되어 있는 중금속은 여러 경로를 통하여 생태계에 축적이 되어 지하수 및 토양을 오염시키는 등 자연생태계에 커다란 피해를 끼치고 있다. 수계에 존재하는 중금속을 처리하는 방법으로는 침전법, 이온교환법, 흡착법 및 역삼투압법 등이 있다. 이중 가장 많이 이용하는 침전법은 주로 석회석을 이용하여 중금속을 침전, 제거시키는 방법으로서 원료의 가격이 저렴하여 경제적인 이점은 있으나 좁은 범위의 pH로 인한 공정의 어려움이 있다. 이에 반해 활성탄 흡착법은 오염물을 제거하기 위한 물리, 화학적인 방법으로서 공정운영이 비교적 간단할 뿐만 아니라 폐수의 전후처리 또한 용이하게 수행될 수 있는 장점이 있다. 그러나 활성탄의 경우 제조 및 재생

과정에서 많은 경비가 소요되기 때문에 경제적이고 효과적인 흡착제의 개발을 위하여 다양한 연구가 활발히 수행되어져 왔다(Lee et al., 2009; Park et al., 2007; Suh et al., 1999). 특히 최근 들어 폐수처리에 효과적으로 적용 가능한 흡착체로서 생물흡착제(Biosorbent)에 대한 관심이 증가하고 있는 추세이다. 현재까지 연구보고된 생물흡착제는 수산 폐기물, 식품가공과정에서 폐기되는 식품원료들, 건축재료로 사용된 목재에서 발생하는 부산물, 그리고 농업 및 임산물 형태의 식물 바이오매스 등이 주류를 이루고 있다(Al-Asheh and Duvnjak, 1997; Lee et al., 2009; Min et al., 2004; Park et al., 2007; Suh et al., 1998; Suh et al., 1999). 생물흡착제는 표면에 존재하는 carboxyl, amino, phosphate, sulfate, hydroxyl 등의 작용기에 중금속이 흡착되거나(Kiefer et al., 1997), 흡착제 자체의 Ca, Mg, K, Na 등의 금속이온들과 중금속간의 이온교환에 의해 제거되는 것으로 알려져 있다(Kuyucak and Volesky, 1989). 일반적으로 목질계 생물흡착제는 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 리그닌(lignin)으로 구성되어 있으며, 이들이 가지고 있는 작용기(carboxyl, hydroxyl, carbonyl

*연락처:

Tel: +82-33-433-1994 Fax: +82-33-433-7994
E-mail: capuccino@korea.kr

group)에 의해 중금속이 제거된다.

현재까지 생물흡착제와 관련된 연구는 대부분 특정 중금속에 대한 제거효율을 높이는 데 주안점을 두고 있다. 그러나 목질계, 농업 및 임산물 형태의 식물 바이오매스를 흡착제로 적용하였을 경우 생물흡착제에 포함된 인, 질소의 용출로 인한 수계의 영양염류가 증가되는 것에 대한 연구는 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 발생량이 많고, 재료의 확보가 용이한 맥주부산물을 생물소재로 선정하여 수중에 적용시키면서 Cd의 흡착 실험을 수행하였으며, 생물흡착제의 소성가공을 통하여 영양염류(N, P)의 용출특성 및 관능기의 유무에 따른 흡착효율 평가에 대한 연구를 수행함으로써 맥주부산물의 생물흡착제로서 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

실험에 사용한 시료는 강원도 홍천군에 위치한 A 주류공장에서 수집하였고, 맥주를 만들고 난 후 최종 방출되는 찌꺼기를 수거하여 실험에 사용하였다. 수거된 시료는 맥주의 주원료인 보리(barley)와 홉(hope)의 혼합물로서 실험재료로 활용하기 위하여 시료를 건조기를 이용하여 60°C에서 2일간 건조시킨 후 분쇄기를 이용하여 파쇄하였으며 sieve를 이용하여 0.85 mm이하의 시료만을 선별한 후 실험에 사용하였다.

중금속 흡착실험은 단일 중금속 오염원에서의 흡착정도를 알아보기 위하여 GR급 cadmium sulfate hydrate ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$)를 1000 ppm으로 조제한 인공폐수를 희석하여 0~100 ppm의 범위에서 사용하였다.

인공폐수의 농도와 시료주입량에 따른 제거율을 알아보기 위하여 2 mg/L에서 20 mg/L 범위의 Cd수용액을 제조하여 pH를 5.5로 조절한 다음 각각의 수용액 100 mL를 Erlenmeyer flask에 넣은 후 시료를 0.2~2%(w/v)까지 첨가한 후 20°C에서 150 rpm으로 3시간 동안 반응시켰다. 또한 최적 반응시간을 알아보기 위하여 서로 다른 농도의 인공폐수에 시료 0.5%를 첨가한 후 20°C에서 150 rpm으로 24시간 동안 반응시키면서 시간변화에 따른 중금속 제거율을 측정하였다.

시료에 포함되어 있는 인, 질소를 제거하기 위한 방법으로 회화를 선택하였고, 회화온도에 따른 시료의 특성을 알아보기 위하여 Thermo Gravimetric Analyzer(TGA, STA6000, America)를 이용하여 온도변화에 따른 무게감량을 측정하였으며, Fourier Transform Infrared micro-spectroscopy(FT-IR, Spectrum 100, America)을 이용하여 회화 전·후의 구성성분 변화를 관찰하였다. TGA를 이용한 무게감량 특성을 이용하여 중금속 흡착실험에 사용될 시료의 회화 온도를 설정하였다. 회화조건은 20 mg의 시료를 넣은 후 상온에서 850°C까지 일정한 속도로 승온을 시키며

실시하였다. 반응기 내부는 질소가스를 이용하여 산소를 제거하였으며, 150°C까지는 20°C/min의 속도로, 150°C에서 850°C까지는 5°C/min의 속도로 승온을 실시하였다.

회화 전·후에 따른 시료 표면의 변화 및 성분변화를 알아보기 위하여 Furnace를 이용하여 300°C~600°C 범위에서 단계적으로 온도를 설정하여 시료를 회화시켰으며, 원시료와 회화시료의 표면변화는 미세영상처리장비(알파시스템, AST-ICS305)를 이용하여 관찰하였고 시료의 성분변화는 FT-IR 분석결과로 얻은 spectrum을 이용하여 살펴보았다.

회화 전·후 시료의 중금속 흡착특성을 알아보기 위해 회화 전 시료의 흡착실험에 사용된 인공폐수에 흡착제 주입량 0.2%(w/v), 20°C, 150 rpm의 조건으로 3시간 동안 반응시킨 후 여과한 시료를 Atomic Absorption Spectrophotometer(AAS, AAnalyst700, America)를 이용하여 분석하였다. 또한 수용액상에 용출되는 영양염류(N, P)의 농도를 측정하기 위하여 시료 0.2 g을 50 ml의 증류수와 혼합하여 20°C에서 150 rpm으로 3시간 반응시킨 후 적정배율로 희석한 후 UV spectrophotometer (shimadzu, UV-1650pc)를 이용하여 총질소와 총인의 농도를 측정하였다.

등온흡착실험은 인공폐수에 흡착제 주입량을 0.2%(w/v)로 설정하여 실험을 수행하였으며, 항온수조에서 20°C, 150 rpm의 조건으로 3시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 시료는 유리섬유여과지로 여과하였으며, 여과한 시료를 적정 배율로 희석하여 AAS를 이용하여 각각의 중금속 농도를 측정하였다. 중금속 흡착량(q)은 초기농도를 C_0 로, 평형 후의 농도를 C_t 로 정의 한 후 식(1)에 의해 산출하였다.

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

여기서, q는 시간 t에서 흡착된 오염물의 양(mg/g), C_0 는 수용액에서의 초기 중금속 농도(mg/L), C_t 는 시간 t에서 수용액에 존재하는 잔존농도(mg/L), V는 수용액의 용량(L), 그리고 m은 첨가한 시료의 양(g)이다. 또한 동일조건에서 흡착평형을 평가하기 위하여 Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 사용하였다. Freundlich 모델은 불균일한 흡착점과 다층(multilayer)흡착을 가정하고 있으며 다음 식(2)로 표현된다.

$$q = K_d \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서, q와 C_e 는 각각 평형상태에서의 흡착된 흡착질의 양 및 흡착질의 농도를 의미하며, K_d 와 n은 실험상수이다. 위의 식의 양변에 로그를 취하면 (3) 식이 얻어지고, 이를 이용하여 회귀직선으로 표현하였을 때 그 기울기와 절편은 각각 $1/n$ 및 $\ln K_d$ 가 된다.

$$\ln q = \ln K_d + (1/n) \times \ln C_e \quad (3)$$

Freundlich Isotherm에서 K_d 값은 흡착능과 관련된 함수로서 값이 클수록 흡착제의 흡착능이 증가하는 것으로 알려져 있으며, $1/n$ 값은 입자와 오염물질간의 흡착강도를 나타내며 일반적으로 그 값이 0.1~0.5의 범위에 존재할 때 피 흡착제는 흡착이 용이한 것으로 알려져 있다.

Langmuir 모델은 균일한 표면에서 단층(monolayer)흡착을 한다는 가정에서 다음 식과 같이 표현된다.

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

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.

결과 및 고찰

수중에 포함되어 있는 중금속의 제거율을 알아보기 위하여 원 시료(Raw material)와 회화된 시료에 대한 흡착실험을 수행하였다. 흡착실험을 수행하기에 앞서 원 시료에 포함되어 있는 인-질소를 제거하기 위한 방법으로 회화를 선택하였고, 온도에 따른 시료의 열분해 반응을 알아보기 위하여 TGA를 사용하여 850°C 까지 시료를 회화하였다. Fig. 1에서 보이는 것과 같이 180°C까지는 시료에 포함된 수분의 증발로 인한 무게감량이 일어났으며 180°C 이후에 2차 무게감량이 시작되어 260°C에서 급격하게 무게가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 또한 380°C에서 회화 종료 시 까지 지속적인 무게감량이 일어나는 결과를 나타내었다. 바이오매스의 구성성분은 주로 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellu-

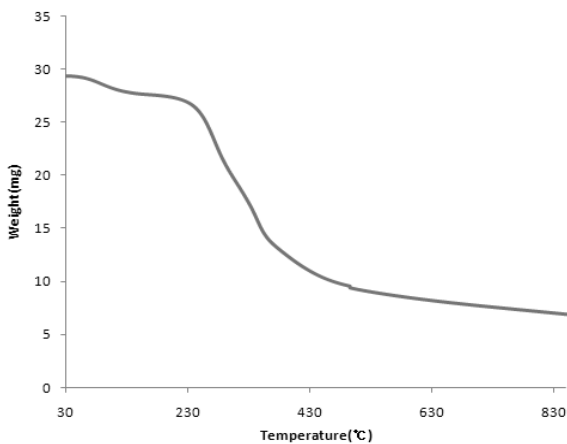


Fig. 1. Weight loss of the biosorbent using TGA(Thermogravimetric Analyzer).

lose), 리그닌(lignin)으로 구성되어 있으며 각 성분들의 열분해 온도는 서로 다른 범위를 가지고 있다. 이들의 분해온도는 150~500°C 정도의 범위로 알려져 있으며, 헤미셀룰로오스는 150~350°C, cellulose는 275~350°C, lignin은 250~500°C의 온도에서 분해된다고 하였다(Bridgwater, 2000; Demirbas, 2000; Shafizadeh and McGinnis, 1970). 실험에 나타난 결과를 보면 260~380°C에서의 급격한 무게감량은 cellulose와 hemicellulose가 동시에 분해되면서 급격한 무게변화를 보이는 것으로 생각되며 380°C 이후의 완만한 무게감량은 lignin이 서서히 분해되면서 나타나는 결과로 판단된다.

회화를 거치기 전의 원 시료와 회화 이후의 시료의 성분변화를 알아보기 위하여 FT-IR을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 회화 전 시료의 경우 3300 cm^{-1} 부근에서 hydroxyl group이 나타났으며 1080~1730 cm^{-1} 범위에서는 carboxyl group, carbonyl group, hydroxyl group 등이 관찰되었다. 기존의 연구에 따르면 생물흡착제의 중금속 제거는 생물흡착제에 존재하는 carboxyl 작용기와 hydroxyl 작용기와의 착물 형성에 의해 제거되는 것으로 알려지고 있는데(Park et al., 2007), 본 연구에서 사용한 원 시료의 중금속 제거는 동일한 반응에 의한 결과로 생각된다. 또한 회화를 거치지 않은 원 시료의 경우 1600~1080 cm^{-1} 부근에서 primary amine, secondary amine, aliphatic nitro compounds, aromatic phosphate 등이 관찰되었으나, 30°C, 500°C로 회화시킨 시료의 spectrum에서는 원 시료에서 나타났던 spectrum이 점차 줄어드는 것을 관찰할 수 있었고 이로 인해 중금속과 반응할 수 있는 관능기의 수도 줄어들었을 것으로 생각된다. 또한 회화를 통한 시료의 물리적 변화를 알아보기 위하여 회화 전·후의 표면변화를 관찰한 결과(Fig. 3.) 회화를 거치지 않은 시료는 표면이 거칠고 불순물이 존재하는 반면, 회화를 끝낸 시료의 경우 표면의 불순물이 제거되고, 동시에 표면의 갈라짐을 관찰할 수 있었다. 이러한 표면의 변화는 활성탄 제조과정에서 탄화(Carbonization) 공정과 활성화 공정을 거친 시료의 표면과 비슷한 모양을 나타내는데, 이는 탈수, 탈산 등의 분해 작용으로 산소결합이 끊어지고 이렇게 발생한 산소가 물, 일산화탄소, 이산화탄소 등의 형태로 방출되고, 탄소의 산화반응으로 탄화물의 표면을 침식시킴으로서 탄화물의 미세세공이 발달되는 결과로 볼 수 있다.

생물흡착제를 수중에 적용했을 경우 방출되는 인, 질소의 용출량을 측정된 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 회화온도를 다르게 하여 제조한 시료 0.2%를 수중에 적용한 결과 각각의 시료에서 모두 인과 질소가 용출되는 것을 볼 수 있었다. 특히 원시료(M-Raw)의 경우 수중에 용출된 인질소의 양은 0.78 mg/g, 0.35 mg/g으로 측정된 반면, 400°C로 회화시킨 시료(M-400)의 경우 0.10 mg/g, 0.03 mg/g으로 나타나 두 시료를 비교하였을 때 각각 7배, 11배 이상의 용출량을 나타

내었다. 그러나 회화온도의 증가로 인하여 감소할 것으로 예상했던 인-질소의 농도는 400℃를 기준으로 온도가 증가하면서 오히려 용출량이 증가하는 결과를 나타내었다.

생물흡착제의 중금속 제거능력을 알아보기 위하여 회분식 흡착실험을 수행하였으며, 이를 통하여 주입량, 주입농도, 반응시간에 따른 중금속농도의 변화를 측정하였다.

1.80~17.98 ppm 으로 조제된 Cd용액에 회화전 시료를 첨가하여 중금속 제거 반응을 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 5

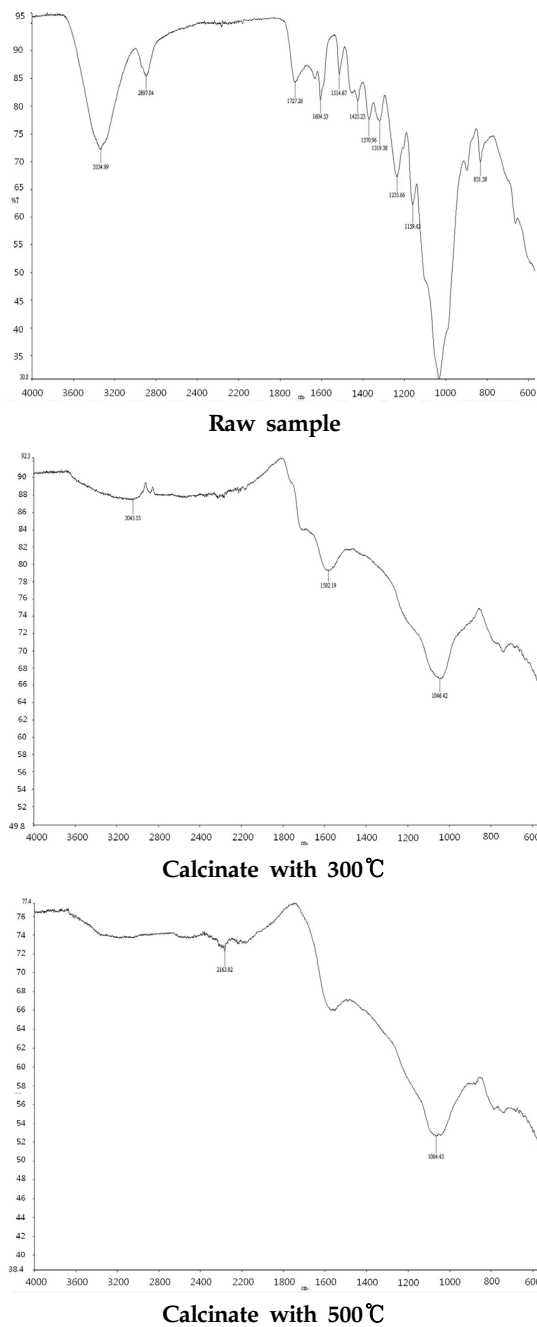


Fig. 2. FT-IR spectrum of the biosorbent with and without calcination.

에 나타내었다. 저농도 인공폐수의 경우 시료주입량 0.1~0.5 g의 경우 74~78%의 제거율을 보였으며, 주입량 1 g의 경우 60~91%의 제거율을 보였다. 인공폐수의 농도가 증가할수록 제거율은 점점 줄어드는 것을 볼 수 있으며, 이는 수용액중의 중금속 농도가 증가함에 따라 흡착가능 용적이 줄어들기 때문인 것으로 생각된다(Jeon et al., 2006).

흡착반응에 있어서 반응시간은 오염수의 처리량 및 흡착 평형과 관계가 있기 때문에 흡착제와 인공폐수의 접촉시간에 따른 제거율을 알아보기 위하여 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 모든 중금속 수용액(1.80~17.98 ppm)에서 시간에 따른 제거율은 반응시작 10분 동안 급격히 증가하고 20분 이후에는 제거율의 증가폭이 점점 감소하는 양상을 나타내었다. 수용액과의 반응시간이 30분에 도달

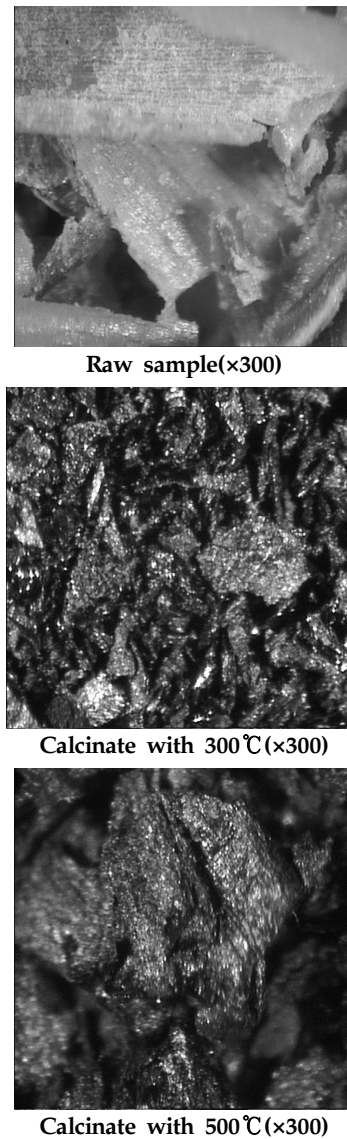


Fig. 3. The biosorbent surface with and without calcination.

하면 전체 흡착반응의 80% 이상이 완료되고 180분 이후에는 모든 시료에서 농도변화가 거의 일어나지 않았다. 이러한 경향은 반응 초기에는 흡착영역이 많기 때문에 흡착제 표면과 중금속 이온 간의 정전기적 인력 및 이온교환 반응으로 인하여 제거율이 급격히 증가하는 반면, 시간이 지날수록 흡착영역이 감소하게 되어 생물흡착제의 표면에 부착되어 있는 중금속 이온들에 의한 반발력으로 인하여 흡착량의 증가율은 감소하는 것으로 생각된다(Bae et al., 2003).

회화 전·후의 시료의 중금속 흡착량을 알아보기 위하여 초기 중금속 농도를 10~100 mg/L 까지 변화시키면서 등온 흡착실험을 수행하였다. 흡착실험결과 회화 전·후의 시료에서 모두 중금속 농도가 증가할수록 흡착량이 증가하는 반면 일정 농도 이상이 되면 점차 평형상태로 변하는 것을 알 수 있었다(Fig. 7). 이러한 결과는 흡착제의 표면이 피 흡착물질에 의해 덮혀져 흡착이 가능한 면적이 줄어들기 때문이라고 판단되며(Jeon et al., 2006), Bae et al.(2003)은 등온흡착선이 비선형으로 나타나는 이유는 수용액상의 용질과 흡착제 표면의 용질 사이의 정전기적 반발력 때문인 것으로 보고하

였다. 흡착반응의 메커니즘을 규명하기 위하여 Fig. 7에 제시된 Cd의 흡착평형에 대해 Freundlich 및 Langmuir Isotherm을 적용하여 검토하였다.

Table 1은 Cd의 흡착실험 결과를 Freundlich 및

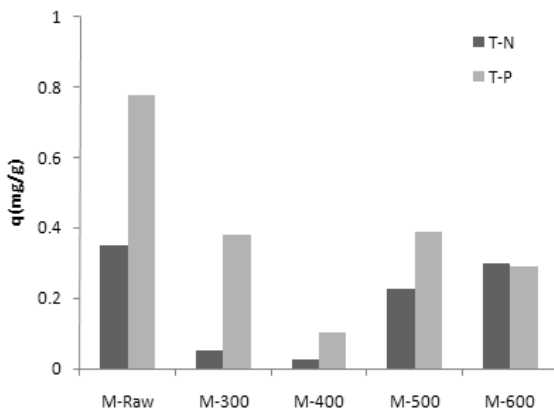


Fig. 4. The changes in T-N, T-P after reaction with distilled water.

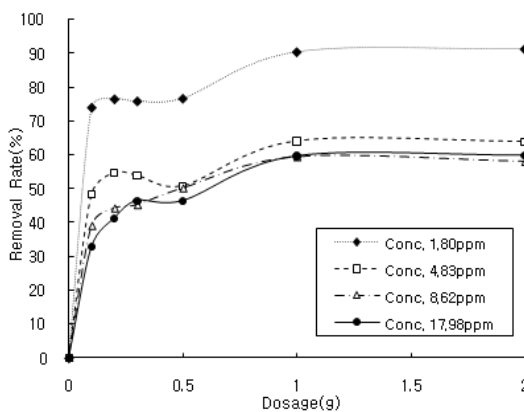


Fig. 5. Adsorption efficiency for raw material at different initial Cd concentrations.

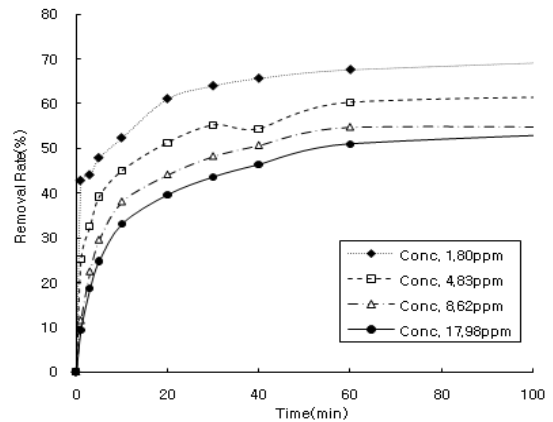
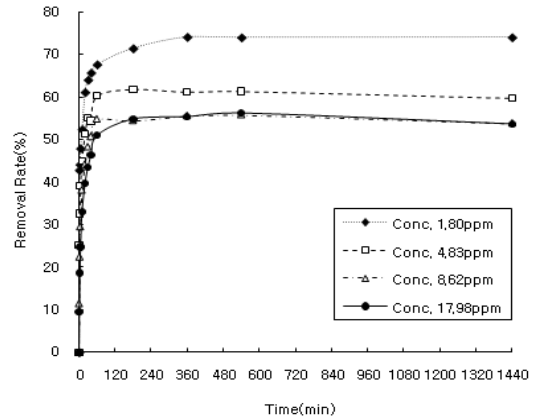


Fig. 6. Variations of the adsorption efficiency according to the time.

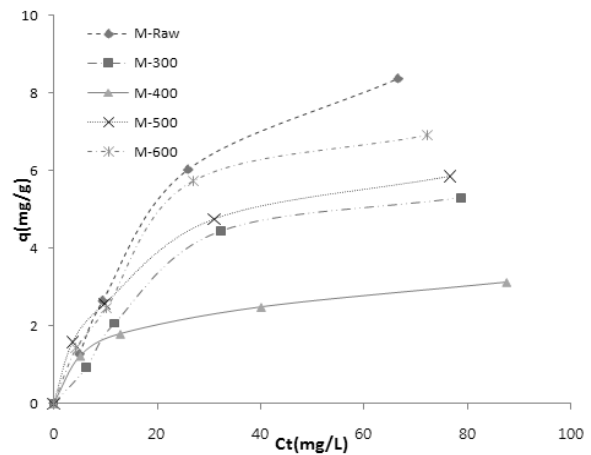


Fig. 7. Cadmium sorption capacity for diverse materials(with and without calcination).

Table 1. Isotherm constants for Cd adsorbed onto waste resource

	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	Q _{max}	b	R ²	K _d	1/n	R ²
M-Raw	28.17	0.01	0.9899	9.785	0.72	0.9269
M-300	20.66	0.01	0.9705	6.43	0.69	0.9124
M-400	3.09	0.13	0.9825	14.95	0.32	0.992
M-500	6.01	0.09	0.9791	18.49	0.44	0.9807
M-600	9.38	0.04	0.9860	12.71	0.59	0.9464

Table 2. The maximum adsorption capacities of bio-sorbents for metal ions reported in the literature

Adsorbent	Q _{max} (mg/g)	Source
Rice husk	8.58	Kumar et al (2006)
Sawdust(walnut)	4.51	Bulut and Tez (2003)
Chestnut shell	6.85	Lee et al (2009)

Langmuir 모델에 적용시켜 나타낸 것이다. 모든 시료의 Cd 흡착특성은 두 가지 등온식에 의해 잘 표현이 되었으며, 특히 M-Raw와 M-300의 경우는 Langmuir 모델식에 더 잘 부합되었다. Langmuir 모델식에 의해 계산된 Q_{max}의 값은 회화를 시키지 않은 시료(M-Raw)의 경우 28.17 mg/g으로 가장 높은 값을 나타낸 반면, 400°C로 회화시킨 시료(M-400)의 경우 3.09 mg/g으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 이는 회화 이전의 시료는 FT-IR spectrum으로 관찰된 다양한 작용기가 있어 흡착반응이 높은 값을 갖는 반면, 400°C로 회화시킨 시료는 대부분의 작용기가 제거되면서 흡착용량이 작아진 결과로 생각된다. 반면 500°C, 600°C로 회화시킨 시료의 Q_{max}값이 점차 증가하는 것은 고온 회화로 인한 입자표면의 미세기공 발달로 인한 흡착 표면적 증가와 lignin이 분해되면서 새로운 관능기의 발생으로 최대흡착량이 증가한 것으로 생각된다. 폐수중에 함유되어 있는 Cd를 제거하기 위한 목적으로 생물흡착 실험을 하여 보고된 다른 연구결과는 Table 2와 같다. Table 2에서 생물흡착제의 최대흡착량을 살펴보면, Cd의 최대흡착량이 Rice husk의 경우 8.58 mg/g, Sawdust(walnut) 4.51 mg/g, Chestnut shell 6.85 mg/g으로 보고되어, 본 연구결과와 비교하였을때 맥주부산물 원시료는 기존에 보고되어진 생물흡착제의 최대 흡착량에 비해 3.3~6.2배 높은 결과를 나타내었으며 회화시료의 경우는 다소 낮은 흡착량을 나타내었다.

요 약

본 연구는 맥주제조공장에서 발생하는 주정오니의 영양염

류 용출특성 및 폐수중 존재하는 카드뮴(Cd)이온에 대한 흡착특성을 알아보고 이를 통하여 생물흡착제의 적용가능성을 알아보기 위하여 수행하였다. 흡착실험에 사용된 흡착제는 회화를 하지 않은 원시료(M-Raw)와 300°C, 400°C, 500°C로 회화된 시료를 준비하여 증류수를 이용하여 용출실험을 하였으며 그 결과 원시료(M-Raw)의 경우 수중에 용출된 인질소의 양은 400°C로 회화시킨 시료(M-400)에 비해 각각 7배, 11배 이상의 용출량을 나타내었으며 이는 회화로 인하여 시료를 구성하고 있는 관능기가 대기중으로 방출되어 수중에 용출되는 양이 감소한 결과로 생각된다. TGA를 이용한 회화 실험결과 260°C~380°C 범위에서는 급격한 무게감량이 일어났으며, 380°C 이후에는 완만한 무게감량이 일어나는 것을 볼 수 있는데 이는 생물흡착제를 구성하고 있는 성분들(cellulose, hemicellulose, lignin)의 서로 다른 분해온도로 인한 결과로 생각된다. 또한, 회화 전·후의 표면변화를 관찰한 결과 회화를 거치지 않은 시료는 표면이 거칠고 불순물이 존재하는 반면, 회화를 끝낸 시료의 경우 표면의 불순물이 제거되고, 동시에 표면의 갈라짐을 관찰할 수 있었다. 회화 전·후의 생물흡착제 표면변화 및 특성을 알아보기 위하여 미세영상장비와 FT-IR을 사용한 결과, 회화온도가 올라갈수록 흡착제표면의 갈라짐이 관찰되었으며 관능기의 개수는 점차로 줄어드는 결과를 나타내었다. 회화 전·후 시료의 FT-IR 분석결과 회화전 시료의 경우 3300 cm⁻¹ 부근에서 hydroxyl group이 나타났으며 1080~1730 cm⁻¹ 범위에서는 여러종류의 관능기를 관찰할 수 있었다. 회화 전 1600~1080 cm⁻¹ 부근에서 관찰된 primary amine, secondary amine, aliphatic nitro compounds, aromatic phosphate 등의 작용기는 회화 온도가 증가할수록 spectrum이 점차로 줄어드는 결과를 나타내었다. 중금속 흡착 실험결과 본 실험에서 사용된 생물흡착제의 카드뮴이온 제거율은 농도범위 20 mg/L 이하에서 60~91%로 나타났으며, 흡착 평형을 이루는 시간은 3시간이 소요되었다. 실험결과를 Freundlich 및 Langmuir 모델에 적용시킨 결과 Langmuir 모델에 더 잘 부합되는 결과를 나타내었으며, 최대흡착량(Q_{max})은 회화를 시키지 않은 시료(M-Raw)의 경우 28.17 mg/g으로 매우 높은 수준을 나타내었다.

참고문헌

- Al-Asheh, S. Duvnjak, Z., 1997. Sorption of Cadmium and other Heavy Metals by Pine Bark, *J. Hazard. Mater.* 56(1), 35~51.
- Bae, J.S., Park, C.K., Sung, K.C., Lee, S.W. and Hwang, Y.H., 2003. A study on the adsorption of heavy metals in waste water using domestic clays, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.* 21, 124-131.
- Bridgwater, A.V., 2000. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chem. Eng. J.* 4056, 1-16.
- Coates, J., 2000. Encyclopedia of Analytical Chemistry, pp.10815-10837, John Wiley & Sons, New York.
- Demirbas, A., 2000. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: Effects of catalyst on hydrogen yield, *Energy Conversion and Management*, 43, 897-909.
- Freundlich, H., 1907. Ueber die adsorption in loesungen, *Z. Phys. Chem.* 57, 385-470.
- Jeon, D.Y., Lee, K.S., Shin, H.M. and Oh, K.J., 2006. Adsorption characteristics of heavy metals for waste sludge and oyster shell, *KENSS.* 15, 1053-1059.
- Kiefer, E., L. Sigg, and P. Schosseler., 1997. Chemical and Spectroscopic Characterization of Algae Surface, *Environ, Sci&Technol.* 31, 759-764.
- Kuyucak, N. and B. Volesky., 1989. Accumulation of Cobalt by Marine Algae, *Biotechnology and Bioengineering.* 33, 809-814.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am Chem. Soc.* 40, 1361-1403.
- Lee, H.Y., Hong, K.C., Lim, J.E., Joo, J.H., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2009. Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Chestnut Shell, *Kor. J. Environ. Agric.* 28, 69-74.
- Li, Y.H., Lee, C.W. and Gullett, B.K., 2003. Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption, *Fuel.* 82, 451-457.
- Min, S.H., Han, J.S., Shin, E.W., Park, J.K., 2004. Improvement of Cadmium Ion Removal by Base treatment of Juniper Bark, *Water Res.* 38(5), 1289~1295.
- Park, S.K., Kim, H.N., Kim, Y.K., 2007. Efficacy of Cu(II) Adsorption by Chemical Modification of Pine Bark, *J. of KSEE.* 29, 930-937.
- Shafizadeh, F. and McGinnis, G.D., 1970. Chemical composition and thermal analysis of cottonwood, *Carbohydrate Research*, 16, 273-282.
- Shin, E.W. and Rowell, R.M., 2005. Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement, *Chemosphere.* 60(8), 1054-1061.
- Socrates, G., 1994. Infrared Characteristic Group Frequencies, John Wiley&Sons, New York.
- Suh, K.H., Ahn, K.H., Cho, M.C., 1998. Biosorption of Pb and Cu by Marine Algae, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 13, 444~448.
- Suh, K.H., Ahn, K.H., Kong, I.S., 1999. Biosorption and Desorption of Pb by Using Sargassum sagamianum, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 14, 611-615.